This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

LANE MEDICAL LIBRARY STANFORD
C251 .B53 1896 STOR
Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie /
24503282999

LANE
MEDICAL LIBRARY
Library
Dr. A. C. Crawford

96 10.80
Tba

KURZES LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE.

[illegible] Crawford. 1.9.97.

KURZES LEHRBUCH

DER

ORGANISCHEN CHEMIE

VON

PROF. DR. A. BERNTHSEN,

VORSTAND DES HAUPTLABORATORIUMS DER BADISCHEN ANILIN- UND SODA-FABRIK,
LUDWIGSHAFEN AM RHEIN,
FRÜHER PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT ZU HEIDELBERG.

LANE LIBRARY

SECHSTE AUFLAGE,

BEARBEITET IN GEMEINSCHAFT
MIT

DR. EDUARD BUCHNER,

PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT ZU TÜBINGEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1896.

Alle Rechte, namentlich jenes der Uebersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

LAKE LIBRARY

C 25
B 53
1896

VORWORT ZUR ERSTEN AUFLAGE.

Bei meinen Vorlesungen über organische Chemie an der Universität Heidelberg habe ich mit jedem Semester mehr das Bedürfniss empfunden, meinen Zuhörern ein kleineres Lehrbuch in die Hand geben zu können, welches bei einem Umfange von nur etwa 30 Bogen und möglichster Beschränkung des descriptiven Materials dennoch streng wissenschaftlich angelegt ist und, nach homologen Reihen vorgehend, auf übersichtliche Zusammenstellung der Classencharaktere und möglichst inductive Entwickelung der theoretischen Beziehungen den Hauptwerth legt.

Das vorliegende kurze Lehrbuch der organischen Chemie ist ein Versuch, diesen Anforderungen zu entsprechen. Mit Ausnahme weniger Fälle, wo eine andere Anordnung geeignet erschien, sind für jede Classe nach einer kurzen Charakterisirung das Vorkommen, die allgemeinen Bildungsweisen, Constitution und Isomerien, und das Verhalten der zugehörigen Verbindungen in knappen Zügen möglichst übersichtlich besprochen worden. Die Auswahl der beschriebenen Verbindungen ist wesentlich nach didaktischen Bedürfnissen erfolgt. Der Uebersichtlichkeit dient eine Anzahl tabellarischer Zusammenstellungen, wie ich solche bei meinen Vorträgen bewährt gefunden habe.

Die Behandlung des theoretischen Materials ist, zumal in der ersten Hälfte des Buches, eine rein inductive; die Isomerieverhältnisse der Paraffine werden z. B. erst beim Butan besprochen, und es ist wohl keine Constitutionsformel einer wichtigeren Verbindung gegeben worden, ohne die

51181

Gründe für dieselbe wenigstens anzudeuten. Der inductive Weg ist auch da festgehalten worden, wo thatsächlich — wie bei der Theorie der Benzolderivate — die geschichtliche Entwickelung einen anderen Weg genommen hat. Die Classendefinitionen sind dem entsprechend nicht auf theoretische, sondern auf thatsächliche Verhältnisse begründet worden.

Durch Benutzung von zwei verschiedenen Schriftgrössen ist das in erster Linie und zum Ueberblick besonders Wichtige sofort ersichtlich.

Ich habe geglaubt, wenigstens in geringem Umfange Literaturnachweise einerseits über historisch besonders bedeutende Arbeiten, andererseits über einzelne wichtigere neuere Untersuchungen, zumal wenn auf dieselben nicht näher eingegangen werden konnte, hinzufügen zu sollen.

Auf ein recht ausführliches Register ist besondere Sorgfalt verwendet worden.

Somit glaube ich, dass das vorliegende Buch sowohl dem speciellen Chemiker beim Eintritt in das Studium der organischen Chemie und bei Repetitionen, als auch dem Mediciner und dem Pharmaceuten, auf deren Bedürfnisse besondere Rücksicht genommen worden ist, erwünscht sein wird. Auch denjenigen in der Technik thätigen Chemikern, welche sich in kurzen Zügen über den heutigen Stand unserer Wissenschaft orientiren wollen, wird es von Werth sein können.

Meinen Herren Fachgenossen möchte ich die Bitte aussprechen, mich von etwa untergelaufenen Druckfehlern oder Unrichtigkeiten freundlichst in Kenntniss setzen zu wollen.

Heidelberg, im April 1887.

A. Bernthsen.

VORWORT ZUR FÜNFTEN AUFLAGE.

Das vorliegende Buch hat sowohl seitens der akademischen Jugend wie bei den Herren Fachprofessoren und in technischen Kreisen eine so ausserordentlich freundliche Aufnahme gefunden, dass jetzt binnen acht Jahren die fünfte Auflage (trotz wesentlicher Vermehrung der Exemplarzahl seit der dritten Auflage) erforderlich geworden ist. Von der englischen Uebersetzung ist die zweite Auflage erschienen und auch ins Russische ist das Buch übersetzt worden. Es war dies Grund genug, die ursprüngliche Behandlungsweise des Stoffes nach Möglichkeit beizubehalten, den Hauptwerth nach wie vor auf die Besprechung der Classeneigenschaften zu legen und, zur Vermeidung stärkeren Anschwellens des Umfanges, von der massenhaften Literatur der letzten Jahre nur das Allerwesentlichste zu berücksichtigen.

Schliesst sich demnach die fünfte Auflage eng an die vorigen an, so ist doch eine sehr beträchtliche Zahl von Abänderungen und Zusätzen angebracht, und eine Anzahl von Capiteln nach neueren Gesichtspunkten umgearbeitet worden. Es gilt dies insbesondere von der Gruppe der Terpene und Campher, welche durch Herrn E. Buchner eine völlige Umarbeitung erfahren hat, und von dem Abschnitt über Tautomerie, ferner von denjenigen über Pyrazole, specielle Benzolformeln, hydrirte Benzolkohlenwasserstoffe und andere Benzolderivate, Diazoverbindungen der Fettreihe und der aromatischen Reihe, Phenylhydroxylamine, Indamine und Indophenole, Alkyleurhodine, Rosinduline, Safranine und Induline. Ferner haben einige Abschnitte (so über Tautomerie, Indigo, Indamine und Indophenole, Thiophten etc.) behufs consequenterer Classification zweckentsprechende Umstellung erfahren.

Herr Privatdocent Dr. Eduard Buchner in Kiel, dessen Mitwirkung ich mich bereits bei der vierten Auflage erfreuen durfte, hat mir auch für die vorliegende Auflage, und zwar speciell für zur Zeit im Vordergrunde der theoretischen Discussion stehende Gebiete, seine sachkundige und sorgfältige Unterstützung zu Theil werden lassen, deren hier dankend zu gedenken mir eine angenehme Pflicht ist. Auch möchte ich den vielen Freunden und Fachgenossen, welche ihr Interesse für vorliegendes Buch durch Zuschriften, Bezeichnung von Druckfehlern etc. bekundet haben, hierfür meinen Dank aussprechen.

Mannheim, im März 1895.

A. Bernthsen.

VORWORT ZUR SECHSTEN AUFLAGE.

Die vorliegende Auflage, welche wiederum in Gemeinschaft mit Herrn Prof. Dr. Eduard Buchner (Tübingen) bearbeitet worden ist, unterscheidet sich äusserlich wenig von der vorigen, hat aber im Detail wieder sehr zahlreiche Ergänzungen und Nachträge, zum Theil auch Umarbeitungen (Säurederivate, Zucker, Terpene, Induline etc.) erfahren. Die Exemplarzahl der Auflage ist wiederum wesentlich erhöht worden. — Eine italienische Uebersetzung ist in Vorbereitung.

Bei dem Correcturlesen und der Anfertigung des Registers bin ich von Herrn Dinand wirksamst unterstützt worden.

Mannheim, im September 1896.

A. Bernthsen.

INHALTSVERZEICHNISS.

Seite

Einleitung 1
Qualitative Analyse 2
Quantitative Analyse 4
Berechnung der Formel 7
Moleculargewichtsbestimmung 8
Dampfdichtebestimmung 12
Polymerie und Isomerie 13
Chemische Theorien 14
Erklärung der Isomerie; Erforschung der Constitution 16
Natur des Kohlenstoffs 20
Stereochemische Isomerie 21
Rationelle Formeln 26
Homologie 26
Internationale Nomenclatur 27
Gesetz der paaren Atomzahlen 29
Radicale 29
Eintheilung der organischen Verbindungen 30
Physicalische Eigenschaften der organischen Verbindungen 31
Fractionirte Destillation 34

I. Classe: Methanderivate.

I. Kohlenwasserstoffe 41
A. Grenzkohlenwasserstoffe, C_nH_{2n+2} 41
Isomerie, Nomenclatur, Constitution 48
B. Olefine, C_nH_{2n} 54
C. Acetylenreihe, C_nH_{2n-2} 61
D. Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-4} und C_nH_{2n-6} 65
II. Halogensubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe 66
A. der Grenzkohlenwasserstoffe 66
B. der ungesättigten Kohlenwasserstoffe 78
III. Einwerthige Alkohole 79
A. Einwerthige gesättigte Alkohole, $C_nH_{2n+1}.OH$ 80
Primäre, secundäre, tertiäre Alkohole 82

Seite

B. Einwerthige ungesättigte Alkohole, $C_nH_{2n-1}.OH$ . . . 96
C. Einwerthige ungesättigte Alkohole, $C_nH_{2n-3}.OH$ . . 97
IV. Derivate der Alkohole 97
A. Aether (alkoholische) 98
B. Geschwefelte Alkohole und Aether 103
C. Ester der Alkohole (mit anorganischen Säuren) und ihre Isomeren 107
1. Ester der Salpetersäure 109
2. Derivate der salpetrigen Säure: α. Ester 109
β. Nitroderivate der Kohlenw. 110
3. Derivate der untersalpetrigen Säure 113
4. Ester von Säuren des Chlors 113
5. Ester der Schwefelsäure 113
6. Derivate der schwefligen Säure: α. Ester 114
β. Sulfosäuren 114
7. Ester von drei- und mehrbasischen Säuren 116
8. Alkoholderivate der Cyanwasserstoffsäure 116
α. Nitrile 116
β. Isonitrile 119
D. Stickstoffbasen der Alkoholradicale 120
Anhang: Hydroxylamine, Hydrazine und Diazoverbindungen 127
E. Phosphor-, Arsen- etc. -vbdgn.:
1. Phosphorvbdgn. 129
2. Arsenvbdgn. 131
3. Antimon-, Bor- und Siliciumvbdgn. 134
F. Metallverbindungen der Alkoholradicale 135
V. Aldehyde und Ketone $C_nH_{2n}O$ 137
A. Aldehyde 138
Aldoxime 147
B. Ketone 148
Ketoxime 154
VI. Einbasische fette Säuren 156
A. Gesättigte Säuren $C_nH_{2n}O_2$ 156
B. Ungesättigte Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ 173
C. Propiolsäurereihe $C_nH_{2n-4}O_2$ 177
D. Halogensubstitutionsproducte der einbasischen Säuren . 177
VII. Säurederivate 182
A. Ester der Fettsäuren 183
B. Chloride der Säureradicale 185
C. Säureanhydride 186
D. Thiosäuren und Thioanhydride 187
E. Säureamide 188
F. Amid- und Imidchloride 192
G. Thiamide und Imidothioäther 193
H. Amidine 194
I. Hydroxylaminderivate der Säuren 195

Seite

VIII. Mehrwerthige Alkohole 195
A. Glycole 195
Derivate 200
Amine der zweiwerthigen Alkohole 202
B. Dreiwerthige Alkohole 206
C. Vier- und höherwerthige Alkohole 209
Oxydationsproducte der mehrwerthigen Alkohole . 212
IX. Mehrwerthige einbasische Säuren und verwandte Verbindungen 214
A. Zweiwerthige einbasische Säuren 214
Aminosäuren 219
Milchsäuren 221
Lactone 225
B. Drei- und höherwerthige einbasische Säuren 226
C. Aldehydalkohole 228
D. Ketonalkohole 229
E. Zweiwerthige Aldehyde 229
F. Zweiwerthige Ketone 230
G. Oxymethylenketone, Ketonaldehyde 231
H. Einbasische Aldehyd- und Oxymethylensäuren 231
I. Einbasische Ketonsäuren 232
Tautomerie 233
X. Zweibasische Säuren 238
A. Gesättigte zweiwerthige zweibasische Säuren 239
B. Ungesättigte zweiwerthige zweibasische Säuren 246
C. Dreiwerthige zweibasische Säuren 248
D. Vierwerthige zweibasische Säuren 250
E. Fünf- und sechswerthige zweibasische Säuren 255
F. Zweibasische Ketonsäuren 255
XI. Drei- bis sechsbasische Säuren 257
A. Dreiwerthige dreibasische gesättigte Säuren 257
B. Vierwerthige dreibasische Säuren 258
C. Fünfwerthige dreibasische Säuren 259
D. Vier- und höher-basische Säuren 259
XII. Cyanverbindungen 259
A. Cyan und Cyanwasserstoff 262
B. Halogenverbindungen des Cyans 267
C. Cyansäure und Cyanursäure 268
D. Sulfocyansäure und Derivate 271
E. Cyanamid und Derivate 274
F. Anhang. Zur Theorie der Isomerien in der Cyangruppe 275
XIII. Kohlensäurederivate 276
A. Ester der Kohlensäure 277
B. Chloride der Kohlensäure 277
C. Amide der Kohlensäure 278
Ureïde 281

Seite

D. Schwefelhaltige Abkömmlinge der Kohlensäure 282
E. Amidine der Kohlensäure 286
F. Harnsäuregruppe 287
XIV. Kohlenhydrate 293
A. Pentosen 294
B. Gruppe des Traubenzuckers 295
C. Gruppe des Rohrzuckers 303
D. Cellulosegruppe 306
Enzyme (Fermente) 307
XV. Uebergang zu den aromatischen Verbindungen 309
A. Trimethylen-, Tetra-, Pentamethylen 309
B. Furan, Pyrrol, Thiophen 311
C. Azole: Pyrazole, Thiazole und verwandte Verbindungen 316

II. Classe: Chemie der Benzolderivate.

XVI. Allgemeines und Theorie 319
Unterschiede zwischen Benzol- und Fettkohlenw. . . 321
Isomerieverhältnisse 322
Beweis der Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome 322
Beweis für die Existenz zweier Paare symmetrisch zu einem fünften gebundenen Wasserstoffatome 324
Additionelle Derivate 326
Constitution des Benzols 327
Ortsbestimmung 329
Specielle Benzolformeln 331
Substitutionsregelmässigkeiten 334
Weitere Isomerien 335
Vorkommen der Benzolderivate; Theer 335
Bildungsweisen der Benzolderivate 336
Spaltung derselben 338
XVII. Benzolkohlenwasserstoffe 339
A. Gesättigte 339
B. Hydrirte 346
C. Wasserstoffärmere 348
XVIII. Halogensubstitutionsproducte 349
XIX. Nitroderivate, Nitrosoverbindungen 353
Nitrosoderivate 356
XX. Amido-(Amino-)derivate 356
A. Primäre Monamine 358
B. Secundäre Monamine 362
C. Tertiäre Monamine 363
D. Quaternäre Basen 364
E. Diamine, Triamine etc. 364

Seite
Anilin 366
Di-, Triphenylamin 370
Anilide 370
Homologe des Anilins 372
Diamine und Polyamine 373
XXI. Diazo- und Azoverbindungen; Hydrazine und Hydroxylamine 374
A. Diazoverbindungen 374
B. Diazoamidoverbindungen 379
C. Azoverbindungen 380
1. Azoxy-; 2. Hydrazoverbindungen 381
3. Azoverbindungen 382
4. Amidoazo- und Oxyazoverbindungen 382
D. Hydrazine und Hydroxylamine 385
Anhang: Phosphor- etc.- vbdgn.; Organometalle . . . 387
XXII. Aromatische Sulfosäuren 388
XXIII. Phenole 390
A. Einwerthige Phenole 392
Phenol 395
Homologe desselben 400
B. Zweiwerthige Phenole 401
C. Dreiwerthige Phenole 404
D. Vier-, fünf- und sechswerthige Phenole 405
E. Chinone 405
1. Chinone 405
2. Indamine und Indophenole; Chinonimide . . 408
3. Chinonchlorimide 409
4. Chinonanile und Anilidochinone 409
XXIV. Aromatische Alkohole, Aldehyde und Ketone. . 410
A. Aromatische Alkohole 410
B. Aromatische Aldehyde 412
C. Aromatische Ketone 414
D. Oxyalkohole und -aldehyde; Ketonalkohole 415
XXV. Aromatische Säuren 416
A. Einbasische aromatische Säuren 423
1. Einwerthige gesättigte Säuren 426
Benzoësäure 426
2. Einwerthige ungesättigte Säuren 431
3. Zweiwerthige (gesättigte) Phenolsäuren . . . 432
4. Alkohol-, Keton- und Aldehydsäuren 435
5. Drei- und mehrwerthige Phenolsäuren 437
6. Ungesättigte Phenolsäuren 439
B. Zweibasische Säuren 440
Hydrirte Phtalsäuren 441
C. Drei- bis sechsbasische Säuren 444
XXVI. Diphenylgruppe 445

Seite

XXVII. Diphenylmethangruppe 449
Benzophenon 451
Homologe des Diphenylmethans; Fluoren 452
XXVIII. Triphenylmethangruppe 453
Triphenylmethanfarbstoffe 455
1. Diamidotriphenylmethangruppe 456
2. Rosanilingruppe 457
3. Trioxytriphenylmethangruppe 461
4. Triphenylmethancarbonsäure (Eosingruppe) . . 462
XXIX. Dibenzylgruppe 464
Anhang: Diphenyldiacetylen 466

Verbindungen mit condensirten Benzolkernen 466

XXX. Naphtalingruppe 467
Naphtalin 467
Homologe; Carbonsäuren 475
Anhang: Inden 476
XXXI. Anthracen- und Phenanthrengruppe 476
A. Anthracen 476
Alizarin 481
B. Phenanthren 483
C. Complicirtere K. W.: Fluoranthen, Pyren, Chrysen etc. . 484
XXXII. Indigogruppe 484
Indigo 484
Indol 489
Anhang: Cumaron- und Indazolgruppe; Thiophten 490

Pyridinderivate, Alkaloide und verwandte Körper 491

Allgemeines; Uebersicht 493
XXXIII. Pyridingruppe 494
Pyridin 497
Homologe des Pyridins 499
Carbonsäuren 499
Hydroderivate 501
Anhang: Pyron, Pyrazin, Pyrimidin, Morpholin etc. 502
XXXIV. Chinolin- und Acridingruppe; Azine 504
A. Chinolingruppe 504
Chinolin 507
Homologe; condensirte Chinoline 508
Carbonsäuren 509
Isochinolin, Chinoxalin 509
B. Acridingruppe 510
Anhang: Diphenylenmethanoxyd 511
C. Azine, Oxazine, Thiazine 511
1. Azine 512
Phenazin 512
Toluylenroth 513

Seite

Alkyleurhodine, Rosinduline, Safranine 513
Induline und Nigrosine 515
2. Oxazine 516
3. Thiazine (Thioninfarbstoffe) 516
XXXV. Alkaloide complicirterer Constitution 516
A. Cocaalkaloide und Solanumbasen 517
B. Opiumbasen 519
C. Chinabasen 519
D. Strychnosbasen 520
E. Weitere Alkaloide 520
XXXVI. Terpene und Campher 520
Allgemeines, Verhalten, Constitution . . . . . 521—528
Specielles: I. Terpangruppe 528
II. Camphangruppe 531
III. Hemi-, Sesqui-, Polyterpene und Verwandtes 534
XXXVII. Harze, Glucoside, Pflanzenstoffe (unbekannter Constitution) 535
A. Harze 535
B. Glucoside 536
C. Pflanzenstoffe unbekannter Constitution 537
XXXVIII. Eiweissstoffe; Thierchemie 538
A. Eiweisskörper (Albumine) 538
B. Albuminoide 541
C. Körper des intermediären Stoffwechsels 542

Nachträge und Verbesserungen 544
Register 545

Abkürzungen.

A. oder Ann. = Liebig's Annalen der Chemie.
A. Spl. = Supplement zu Liebig's Annalen.
Ann. Chim. Phys. = Annales de Chimie et de Physique.
B. = Berichte der D. chem. Gesellschaft, Berlin.
B.., R.. = Berichte d. D. ch. Ges., Referatentheil.
Bull. Soc. Chim. = Bulletin de la Société Chimique, Paris.
Chem. News = The Chemical News, London.
Chem. Ztg. = Chemiker-Zeitung, Cöthen.
J. Chem. Soc. = Journal of the Chemical Society, London.
J. pr. Ch. = Kolbe's Journal für praktische Chemie.
M. f. Ch.
Monatsh. f. Ch. } = Wiener Monatshefte für Chemie.
„o. N." = officieller Name nach internationaler Vereinbarung.
Proc. Ch. Soc. = Proceedings of the Chem. Society.
Rec. tr. ch. = Recueil des Travaux Chimiques des Pays Bas.
Z. anal. Ch. = Zeitschrift für analytische Chemie.
Z. physical. Ch. = Zeitschrift für physicalische Chemie.
Z. physiolog. Ch. = Zeitschrift für physiologische Chemie.
N.- = Normal-.
Sm.-P. oder $[\ldots^0]$ = Schmelzpunkt.
S.-P. oder $(\ldots^0)$ = Siedepunkt.
$\{\cdots\}$ als S.-P.-Bezeichnung = Siedepunkt im Vacuum.

EINLEITUNG.

Die organische Chemie ist die Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Man hat früher die im organischen, d. h. im Thier- und Pflanzenreiche vorkommenden Verbindungen in die organische, die Substanzen des Mineralreiches in die anorganische Chemie eingereiht (zuerst 1675 *Lémery* in seinem Cours de Chimie). Nach Erkenntniss der Thatsache, dass alle organischen Verbindungen Kohlenstoff enthalten, glaubte man den Unterschied zwischen organischen und anorganischen Verbindungen darin finden zu müssen, dass letztere durch die im Laboratorium zur Verfügung stehenden Kräfte darstellbar seien, erstere hingegen nur im Organismus, unter dem Einfluss einer besonderen Kraft, der Lebenskraft (vis vitalis), entständen (*Berzelius*). Diese Annahme wurde hinfällig durch die 1828 von *Wöhler* bewerkstelligte synthetische Darstellung des Harnstoffs (CON_2H_4), eines typischen Abscheidungsproductes des thierischen Organismus, aus im Laboratorium zugänglichen, damals als anorganisch bezeichneten Bestandtheilen (Cyansäure und Ammoniak), sowie durch die bald darauf erfolgte Synthese der Essigsäure durch Vermittelung von Kohlenstoff, Schwefel, Chlor, Wasser und Zink.

Seitdem sind so viele derartige Synthesen ausgeführt worden, dass es ausser Zweifel steht, dass in der organischen wie in der anorganischen Welt dieselben chemischen Kräfte thätig sind.

Die Trennung der beiden Gebiete, der organischen und der anorganischen Chemie, ist trotzdem beibehalten worden, und zwar geschah dies anfangs auf Grund mehr oder weniger gezwungener, später als unrichtig erkannter Definitionen, jetzt aber sind lediglich Zweckmässigkeitsgründe maassgebend. Die Anzahl der organischen Verbindungen ist in Folge der grossen Verbindungs-

fähigkeit des Kohlenstoffs eine ausserordentlich grosse, und es ist zu ihrem Verständniss wünschenswerth, die verschiedenen Verbindungen der sonstigen (auch der metallischen) Elemente bereits als bekannt voraussetzen zu können. Auch stehen die kohlenstoffhaltigen Verbindungen, von denen viele der wichtigsten nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, oder Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, unter einander in engerer Beziehung, als die Verbindungen der anderen Elemente. Gleichfalls aus Zweckmässigkeitsgründen werden Kohlenstoff selbst und einige seiner wichtigsten Verbindungen, zumal die im Mineralreiche so weit verbreitete Kohlensäure, schon in der anorganischen Chemie besprochen.

Man verwechsle nicht die Begriffe: „organische" und „organisirte" Körper, z. B. Blätter, Nerven, Muskeln; letztere werden, wie auch die im Inneren des Organismus verlaufenden Lebensprocesse, in der Physiologie resp. physiologischen Chemie abgehandelt.

Bestandtheile der Kohlenstoffverbindungen.

Viele organische Substanzen bestehen nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff; man nennt sie Kohlenwasserstoffe, z. B. Aethylen, Benzin, Petroleum, Benzol, Naphtalin, Terpentinöl; ausserordentlich viele aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, z. B. Holzgeist, Alkohol, Glycerin, Aldehyd, Bittermandelöl, Ameisensäure, Essigsäure, Stearinsäure, Weinsäure, Benzoësäure, Carbolsäure, Gerbsäure, Alizarin; viele (zumal basische) Verbindungen aus Kohlenstoff Wasserstoff und Stickstoff, z. B. Blausäure, Anilin, Coniin, Nicotin. Aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bestehen beispielsweise Harnstoff, Harnsäure, Indigo, Morphin, Chinin. Ausserdem sind vielfach Schwefel, Chlor, Brom, Jod, Phosphor und überhaupt die meisten sonstigen wichtigeren Elemente in Kohlenstoffverbindungen eingeführt worden.

Qualitative Analyse organischer Verbindungen.

Den **Kohlenstoffgehalt** einer Verbindung erkennt man häufig schon am „Verkohlen" beim Erhitzen im Glasrohr (Stärke, Zucker) oder beim Uebergiessen mit concentrirter Schwefelsäure. Die unzersetzt siedenden Verbindungen scheiden beim Durch-

leiten ihrer Dämpfe durch ein glühendes Rohr Kohlenstoff ab. Am besten führt man zum Nachweis des Kohlenstoffs die völlige Oxydation der organischen Verbindung herbei durch Erhitzen derselben mit Kupferoxyd (siehe unten), beziehungsweise durch Ueberleiten ihres Dampfes über glühendes Kupferoxyd. Der Kohlenstoff wird hierbei als Kohlendioxyd, anwesender **Wasserstoff** als Wasser nachgewiesen.

Den **Stickstoffgehalt** organischer Verbindungen erkennt man:

a) häufig am Auftreten eines Geruches nach verbrannten Haaren beim Erhitzen;

b) häufig am Auftreten rother Dämpfe, oder am Verpuffen der Substanz beim Erhitzen (Nitro-, Diazoverbindungen);

c) meistens am Auftreten von Ammoniak beim Erhitzen mit Natronkalk (*Wöhler*);

d) sicher durch Erhitzen mit metallischem Kalium (meist auch Natrium) und Nachweis des entstandenen Cyanmetalls (siehe Cyanverbindungen) durch Lösen der Schmelze in Wasser, Zugabe von Alkali, einigen Tropfen Eisenvitriol- und Eisenchloridlösung, Aufkochen und Uebersättigen mit Salzsäure (Bildung von Berlinerblau); oder durch Ueberführung des Cyanmetalls in Rhodankalium und Nachweis des letzteren durch die blutrothe Färbung mit Eisenchlorid (siehe Nachweis von Cyanwasserstoff [*Lassaigne*][1]).

Prüfung auf Halogene. Die directe Probe mit Silbernitrat versagt meist; so z. B. kann man im Chloroform selbst durch Kochen mit Silbernitrat kein Chlor entdecken.

Man weist daher das Halogen nach: a) durch Erhitzen der Substanz mit Kupferoxyd am Platindraht in der *Bunsen*'schen Flamme, oder Auftragen auf glühendes Kupferdrahtnetz mittelst der eintretenden Flammenfärbung (bei Chlor zuerst blau, dann grün, bei Jod grün) (*Beilstein*);

b) indem man vollständige Zerstörung durch Glühen mit Kalk bewirkt und das gebildete Halogencalcium durch Silbernitrat nachweist;

c) durch Erhitzen mit rauchender Salpetersäure und Silber-

[1]) Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel ist Eisenpulver zuzusetzen.

nitrat im zugeschmolzenen Rohre, wobei Halogensilber entsteht (*Carius*).

Nachweis des **Schwefels**:

a) öfters durch Kochen mit alkalischer Bleioxydlösung an der Bildung braunen Schwefelbleies (z. B. im Eiweiss);

b) durch Erhitzen mit Natrium und Nachweis des gebildeten Schwefelnatriums mit Wasser auf einer Silbermünze (schwarzer Fleck), oder mittelst Nitroprussidnatrium (purpurviolette Färbung) (*Schönn*);

c) durch völlige Oxydation auf trockenem Wege (Schmelzen mit Kalihydrat und Salpeter, Erhitzen mit Quecksilberoxyd und Soda), oder auf nassem Wege, durch rauchende Salpetersäure (*Carius*), und Nachweis der gebildeten Schwefelsäure mit Baryumchlorid.

Desgleichen wird der **Phosphor** nach völliger Oxydation der Substanz als Phosphorsäure, oder nach dem Erhitzen mit Magnesiumpulver an dem Auftreten von Phosphorwasserstoff beim Anfeuchten der Masse (*Schönn*) nachgewiesen.

Die Anwesenheit aller **anderen Elemente** wird nach völliger Oxydation (am besten nach *Carius*) durch die üblichen Methoden erkannt.

Quantitative organische Analyse oder Elementaranalyse.

A. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung (Verbrennung). Man oxydirt die Substanz durch Glühen mit Kupferoxyd (*Liebig*) oder anderen, beim Erhitzen Sauerstoff übertragenden Mitteln, wie Bleichromat, Platinasbest und Sauerstoff (*Kopfer*) etc. in einseitig geschlossener oder beiderseits offener, schwer schmelzbarer Glasröhre.

Die bei der Verbrennung aus dem Kohlenstoff der Substanz gebildete Kohlensäure wird in mit Kali gefüllten Apparaten (*Liebig*, *Mohr*, *Mitscherlich*, *Winkler*, *Delisle* etc.), das durch Oxydation des Wasserstoffs entstandene Wasser in gewöhnlich U-förmigen Chlorcalciumröhren absorbirt und gewogen. Die Substanz (0,15 bis 0,3 g) wird, falls fest, entweder mit feinem Kupferoxyd gemischt (*Liebig*, *Bunsen*) oder im Porcellan- oder Platinschiffchen im Luft- oder Sauerstoffstrome (offene Röhre) verbrannt. Flüssig-

keiten werden vorher in dünne Glaskügelchen eingeschmolzen. Bei Anwesenheit von Stickstoff legt man, um das Auftreten von Oxyden desselben in den Verbrennungsgasen zu verhindern, eine zum Glühen erhitzte Kupferspirale vor. Bei Anwesenheit von Schwefel oder von Halogenen wird geschmolzenes Bleichromat statt Kupferoxyd verwendet, damit kein Chlor, Schwefligsäureanhydrid etc. in die Kalilauge gelangt, sondern als Bleisulfat, -chlorid etc. zurückbleibt. Wenn kein Schwefel, aber Halogene zugegen sind, wird mit Kupferoxyd unter Vorlegen einer kühl gehaltenen Kupfer- oder besser Silberspirale verbrannt, welche die Halogene bindet.

Bei Anwesenheit von Alkalien oder alkalischen Erden, welche Kohlensäure zurückhalten würden, verwendet man Bleichromat und ($^1/_{10}$) Kaliumbichromat; die Chromsäure treibt dann alle Kohlensäure aus. Explosive Verbindungen müssen im Vacuum verbrannt werden. Aus der gefundenen Kohlensäure- und Wassermenge berechnen sich:

$$C = {}^3/_{11}\,CO_2\,;\ H = {}^1/_9\,H_2O.$$

B. Bestimmung des Stickstoffs. Dieselbe ist entweder eine relative oder eine absolute.

Im ersteren Falle ermittelt man das Verhältniss des entwickelten Stickstoffs zu der gebildeten Kohlensäure (*Liebig, Bunsen*); im letzteren wird der Stickstoff entweder als solcher volumetrisch oder als Ammoniak bestimmt.

Die Ueberführung in Ammoniak wird durch Glühen der Substanz mit Natronkalk (nach *Will-Varrentrapp*), oder durch Behandeln mit heisser concentrirter Schwefelsäure und Kaliumpermanganat (nach *Kjeldahl*, Z. anal. Ch. **22**, 366; **24**, 455; B. **19**, R. 852; **24**, 3241; **27**, 1633) bewirkt. Das Ammoniak wird direct titrirt oder in Platinsalmiak übergeführt und dieser entweder direct oder nach dem Glühen als Platin gewogen.

Zur volumetrischen Bestimmung des Stickstoffs wird die Substanz, mit Kupferoxyd gemischt, unter Vorlegen einer Kupferspirale im Kohlensäurestrome wie gewöhnlich verbrannt; die Kohlensäure wird im Rohre selbst aus Magnesit entwickelt, oder auch durchgeleitet; der Stickstoff wird über Quecksilber und Kalilauge (*Dumas*) oder direct über Kalilauge (*Zulkowsky, Schwarz, Schiff* etc.) aufgefangen.

Zur Berechnung dient die Formel:

$$N \text{ in Proc.} = V \cdot \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{b - w}{760} \cdot 0{,}001256 \frac{100}{g},$$

wobei V das Volum des Stickstoffs, b den Barometerstand, t die Temperatur, w die Tension des Wasserdampfes, 0,001256 das Gewicht eines Normalcubikcentimeters Stickstoff und g das der angewandten Substanz bezeichnet.

Die volumetrische Methode ist stets anwendbar; die ersteren hingegen nur mit Vorsicht, da z. B. bei Nitroverbindungen, manchen organischen Basen etc. deren Stickstoff beim Glühen mit Natronkalk nicht vollkommen in Ammoniak übergeführt wird.

Zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff verbrennt man in einem Strome reinen Sauerstoffs und fängt das aus dem Kaliapparat austretende Gasgemisch über Chromchlorürlösung auf, welche nur den Sauerstoff absorbirt, aber nicht den Stickstoff (A. 233, 375).

C. Bestimmung des Schwefels und Phosphors. Der Schwefel wird als Schwefelsäure bestimmt. Er wird in diese übergeführt:

a) auf nassem Wege, durch Erhitzen der Substanz mit rauchender Salpetersäure auf 150 bis 300° im geschlossenen Rohr (*Carius*), oder im Verbrennungsrohr im Stickoxyd- + Sauerstoffstrome (*Claësson*), resp. in Salpetersäuredämpfen (*Klason*);

b) auf trockenem Wege (meist nur bei minder flüchtigen Substanzen anwendbar) durch Schmelzen der Substanz mit Aetzkali und Salpeter, oder Soda und etwas chlorsaurem Kali oder chromsaurem Kali, auch durch Erhitzen mit Soda und Quecksilberoxyd, oder Erhitzen mit Kalk im Sauerstoffstrome u. s. w.;

c) durch Verbrennen im Sauerstoffstrome und Auffangen der gebildeten schwefligen Säure in bromhaltiger Salzsäure (*Sauer*; vgl. Zeitschr. f. analyt. Chemie 12, 32, 178).

Analog gestaltet sich die Bestimmung des Phosphors.

D. Bestimmung der Halogene. Auch hier wird die organische Substanz vollkommen zerstört:

a) nach *Carius* wie oben, im Rohr, unter Zugabe von Silbernitrat, wodurch das Halogen als Halogensilber erhalten wird;

b) durch Glühen der Verbindung mit Kalk in einer Glasröhre, oder in zwei umgekehrt in einander gestellten Tiegeln; oder mit Soda und Salpeter im Rohr. Das gebildete Halogen

wird durch Silbernitrat als Halogensilber ausgefällt und gewogen;

c) häufig kann man auch durch nascirenden Wasserstoff (Natriumamalgam) das Halogen aus organischen Substanzen als Halogenwasserstoff herauslösen (*Kekulé*).

E. Anorganische Basen und Säuren, die in organischen Salzen enthalten sind, können oft direct nach den üblichen Methoden bestimmt werden.

F. Der **Sauerstoff** wird fast stets nur aus der Differenz bestimmt; directe Bestimmung haben *Baumhauer*, *Ladenburg*, *Stromeyer* u. A. vorgeschlagen.

Die Fehlergrenze bei Kohlenstoffbestimmungen ist etwa 0,05 bis 0,1 Proc., bei Wasserstoffbestimmungen + 0,1 bis 0,2 Procent; bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung werden leicht einige Zehntel-Procente zu viel gefunden.

Die

Berechnung der Formel

geschieht nach demselben Princip, wie bei unorganischen Verbindungen, indem man die gefundenen Procentzahlen durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente dividirt und das Verhältniss der erhaltenen Quotienten in ganzen Zahlen ausdrückt. Z. B. würde sich für Essigsäure, bei einem gefundenen Procentgehalte von 40,11 Kohlenstoff, 6,80 Wasserstoff und in Folge dessen 53,09 Proc. Sauerstoff, das Verhältniss der Quotienten zu 3,34 : 6,80 : 3,32 gleich 1 : 2 : 1 ergeben. Die einfachste Analysenformel der Essigsäure wäre also CH_2O. Zuweilen kann man mit gleich grosser Annäherung verschiedene Formeln aufstellen, zwischen denen die Wahl zunächst unsicher bleiben muss.

Es sei z. B. beim Naphtalin gefunden 93,70 Proc. Kohlenstoff und 6,30 Proc. Wasserstoff; das Quotientenverhältniss ist 7,81 : 6,30 oder gleich 1,239 : 1, was etwa 5 : 4 oder 11 : 9 entsprechen würde. Die Formel C_5H_4 erfordert 93,75 Proc. Kohlenstoff und 6,25 Proc. Wasserstoff, die Formel $C_{11}H_9$ 93,62 Proc. Kohlenstoff und 6,38 Proc. Wasserstoff. Die Abweichungen von den gefundenen Zahlen liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Hier müssen weitere Anhaltspunkte zur Entscheidung zwischen diesen Formeln hinzutreten.

Aber auch in den einfacheren Fällen, z. B. bei der Essigsäure, ist die gefundene Formel (CH_2O) noch nicht ohne Weiteres eine Molecularformel, sondern bezeichnet nur das Atomzahlverhältniss. Die Moleculargrösse muss nach besonderen Principien ermittelt werden.

Molecular gewichtsbestimmung.

(Vgl. *Karl Windisch*, Bestimmung d. Moleculargew., Berlin, 1892.)

1. *Molecular gewichtsbestimmung auf chemischem Wege.*

Unsere chemischen Formeln (z. B. CH_2O) bedeuten nicht nur ein procentuales Verhältniss, sondern gleichzeitig die kleinste noch als solche existenzfähige Menge einer Verbindung, d. h. das Molecül derselben, welches auch ideell nicht mehr mechanisch, sondern nur noch chemisch theilbar ist, nämlich in die Atome der dasselbe constituirenden Elemente. Wäre also die Formel CH_2O für die Essigsäure die richtige, so müsste die in einem Molecül enthaltene Menge von Sauerstoff (und Kohlenstoff) untheilbar, die von Wasserstoff nur durch 2 theilbar sein. Beobachtet man aber, dass bei der Essigsäure schon ein Viertel des gesammten Wasserstoffs ersetzbar ist, z. B. bei der Salzbildung gegen ein Metall, so muss die im Molecül vorhandene Wasserstoffmenge auch durch 4 theilbar sein, d. h. die Formel vier Atome Wasserstoff enthalten, also gleich $C_2H_4O_2$ (oder einem Multiplum hiervon) sein. Dies ist nun thatsächlich der Fall. Essigsaures Silber enthält 64,67 Proc. Silber, also einen Essigsäurerest von 35,33 Proc.; oder auf 1 Atom Silber = 108 berechnet kommen 59 Gewichtstheile Essigsäurerest, was mit einem Atom Wasserstoff = 1 zusammen das Molecular gewicht der Essigsäure zu 60, $= 2 \times 30$, $= 2 \times CH_2O = C_2H_4O_2$ ergiebt. Es ist dies die *Molecular gewichtsbestimmung auf chemischem Wege.* Derartige Bestimmungen werden für Säuren meist mittelst der Silbersalze, welche gewöhnlich normal zusammengesetzt, leicht zu reinigen, fast immer krystallwasserfrei und leicht zu analysiren sind, ausgeführt. Man hat hierbei nur zu wissen, ob die Säure ein- oder mehrbasisch ist. Bei einer zwei-, drei- etc. basischen Säure muss man obige Rechnung auf zwei, drei etc. Atome Silber beziehen, während die Essigsäure als einbasische Säure nur ein ersetzbares Wasserstoffatom enthält, welches mithin durch ein Silberatom umgetauscht wird. Daher ist auch ein Multiplum von $C_2H_4O_2$ ausgeschlossen.

Zu Molecular gewichtsbestimmungen bei Basen verwendet man in ähnlicher Weise deren Platinsalze, welche fast stets nach dem Typus des Platinsalmiaks zusammengesetzt sind, d. h. auf 2 Mol. einer einwerthigen (resp. 1 Mol. einer zweiwerthigen) Base 2 Mol. Salzsäure und 1 Mol. Platinchlorid enthalten.

Bei indifferenten Verbindungen endlich muss man zur Moleculargewichtsbestimmung andere Derivate darstellen, etwa untersuchen, der wievielte Theil des Gesammtwasserstoffs durch Chlor ersetzbar ist. Z. B. erhält man durch Einwirkung von Chlor auf Naphtalin zunächst eine Substanz, Monochlornaphtalin, welche 73,8 Proc. C, 4,3 Proc. H und 21,9 Proc. Cl enthält, was die Formel $C_{10}H_7Cl$ ergiebt. In analoger Weise erhält man aus Benzol eine Verbindung C_6H_5Cl. Nun besteht die Einwirkung des Halogens in beiden Fällen darin, dass Wasserstoff gegen letzteres ausgetauscht wird. Dabei muss mindestens 1 Atom ausgetauscht werden (da Bruchtheile von Atomen natürlich ausgeschlossen sind); hat daher die entstandene Verbindung die Formel $C_{10}H_7Cl$, so ist $^1/_8$ des vorhandenen Wasserstoffs durch Chlor ersetzt. Es müssen daher auch 8 (oder 2×8, 3×8) Wasserstoffatome in der Verbindung vorhanden sein; und gleichzeitig also auch 10 (oder ein Multiplum davon) Kohlenstoffatome. Ein Vielfaches von 8 resp. 10 darf nun ausgeschlossen werden, weil keine Verbindungen beobachtet worden sind, welche auf die Ersetzbarkeit von z. B. $^1/_{16}$ der ganzen Wasserstoffmenge hindeuten würden. Dies führt zur Formel des Naphtalins: $C_{10}H_8$. Hierdurch fällt die nach der Analyse (s. S. 7) auch mögliche Formel $C_{11}H_9$ fort. In analoger Weise ergiebt sich für das Benzol die Formel C_6H_6.

2. *Moleculargewichtsbestimmung auf physicalischem Wege.*

a) *Durch Bestimmung der Gas- bezw. Dampfdichte.*

Nach dem Gesetze von *Avogadro* (1811) und *Ampère* (1814) sind in allen Gasen unter gleichen Bedingungen (vollkommenem Gaszustande, gleicher Temperatur und gleichem Drucke) in gleich grossen Räumen gleich viele Molecüle enthalten. Also sind die Gewichte gleich grosser Gasvolume gleich dem Gewichte gleich vieler Molecüle, d. h. die Moleculargewichte proportional den specifischen Gewichten. Somit hat man, wenn M_X das Moleculargewicht einer zu untersuchenden Substanz, M_H das Moleculargewicht des Wasserstoffs bezeichnet, und das specifische Gewicht der ersteren, bezogen auf Luft, $= s$, das des letzteren 0,06926 ist, das Verhältniss:

$$M_X : M_H = s : 0{,}06926,$$

oder da $M_H = 2$ ist,

$$M_X = \frac{2 \cdot s}{0{,}06926} = s \cdot 28{,}87.$$

Zur Bestimmung der Moleculargrösse hat man also nur das specifische Gewicht eines Gases oder Dampfes, bezogen auf Luft = 1, zu ermitteln und mit 28,87 zu multipliciren.

Ist daher das specifische Gewicht des Essigsäuredampfes = 2,078 gefunden, so ist

$$M = 2{,}078 \cdot 28{,}87 = 60,$$

also die Molecularformel $C_2H_4O_2 = 60$ zu wählen.

Desgleichen ergiebt sich aus dem specifischen Gewicht des Naphtalindampfes 4,43 das Moleculargewicht 128, gleich $C_{10}H_8$, aus dem des Benzoldampfes 2,702 die Zahl 78, entsprechend C_6H_6.

Zur Anwendbarkeit dieser Methode ist erforderlich, dass die Temperatur des Dampfes genügend hoch über dem Siedepunkte liegt (der Gaszustand vollkommen ist) und die Substanz bei derselben keine Zersetzung erleidet.

Bis vor wenigen Jahren war die Moleculargewichtsbestimmung auf physicalischem Wege auf die beschriebene Methode beschränkt und somit nur auf Verbindungen anwendbar, welche gasförmig oder unzersetzt vergasbar waren.

Die wichtigen neueren Untersuchungen von *van't Hoff*, *Raoult*, *Arrhenius*, *Ostwald* u. A. über die Natur der Lösungen, insbesondere der Nachweis der Gültigkeit der Gesetze von *Boyle*, *Gay-Lussac* und *Avogadro* für Lösungen, gestatten nunmehr aber auch, für nicht unzersetzt flüchtige, in Lösung befindliche Verbindungen in einfacher Weise das Moleculargewicht zu bestimmen, wie folgt.

b) *Durch Messung der Erniedrigung der Erstarrungstemperatur von Lösungen (kryoskopische Methode).*

Nach *Raoult* (Ann. Chim. Phys. 1883 ff.) gilt das Gesetz, dass „*äquimoleculare Lösungen gleiche Erstarrungspunkte haben*". Aequimoleculare Lösungen sind solche, welche auf gleiche Mengen des Lösungsmittels solche Mengen der gelösten Stoffe enthalten, dass diese im Verhältniss ihrer Moleculargewichte stehen.

Werden in g Gramm eines Lösungsmittels n Moleculargewichte eines Stoffes in Grammen gelöst, und bezeichnet Δ die Erniedrigung des Erstarrungspunktes des Lösungsmittels, so gilt

$$\Delta = r \cdot \frac{n}{g},$$

wo r eine Constante ist, welche nur von der Natur des Lösungsmittels abhängt.

Man ermittelt zunächst letztere Constante, indem man Stoffe von bekanntem Moleculargewicht in der Flüssigkeit auflöst und dann die Erniedrigung des Erstarrungspunktes, Δ, bestimmt; es ist dann:

$$r = \frac{\Delta g}{n}.$$

Um alsdann das (unbekannte) Moleculargewicht m eines anderen Stoffes zu bestimmen, löst man p Gramm desselben in g Gramm des Lösungsmittels und bestimmt den Gefrierpunkt dieser Lösung. Man hat dann: $n = \frac{p}{m}$, folglich:

$$\Delta = \frac{r\,p}{m\,g}, \text{ oder } m = \frac{r\,p}{\Delta\,g}.$$

Als Lösungsmittel dient insbesondere Eisessig, aber auch z. B. Naphtalin.

Vergl. *V. Meyer*, B. **21**, 536 ff.; *Beckmann* (Apparat) Z. physic. Ch. II, 638 und 715; VII, 323; VIII, 223; vgl. a. B. **25**, R. 265.

Die Methode lässt sich manchmal auch zum Studium eines Reactionsverlaufes benutzen (B. **25**, 1347).

c) *Durch Messung des osmotischen Drucks.*

Nach *van't Hoff* (Z. physic. Ch. I, 481) zeigen alle Lösungen, welche die Stoffe im Verhältniss ihrer Moleculargewichte (in „äquimolecularen Mengen") gelöst enthalten, gleichen osmotischen Druck (Gleichheit der Temperatur vorausgesetzt). Somit lässt sich, in analoger Weise wie sub b), aus dem gemessenen osmotischen Druck der Lösung einer zu untersuchenden Verbindung deren Moleculargewicht ableiten. Vgl. *Ladenburg*, B. **22**, 1225; *M. Planck*, Z. physic. Ch. VI, 187.

d) *Durch Messung der Dampfdruckerniedrigung.*

Nach *Raoult* gilt das Gesetz, dass moleculare Mengen beliebiger Stoffe, in dem gleichen Lösungsmittel gelöst, eine gleiche, constante Dampfdruckerniedrigung hervorbringen. Dies Gesetz lässt sich theoretisch aus dem vorigen (c) ableiten und steht gleichfalls im theoretischen Zusammenhange mit dem sub b) gegebenen. Ueber seine Anwendung zu Moleculargewichtsbestimmungen siehe Z. physic. Ch. II, 353, 602; III, 603; IV, 532; VI, 437; VIII, 223; XV, 656; B. **22**, 1084 (hier ausführliche Literaturangaben).

e) *Durch Bestimmung der Abnahme der Löslichkeit.*

(*Nernst*, B. **23**, R. 619.)

Anhang: Bestimmung des specifischen Gewichtes der Gase und Dämpfe (Gasdichte, Dampfdichte).

A. Bei gegebenem Volum wird das Gewicht des dieses Volum erfüllenden Gases oder Dampfes bestimmt.

Methode von *Bunsen*. Man verwendet gleich grosse und gleich schwere Glasballons, von denen einer luftleer, einer mit Luft und ein dritter mit dem betreffenden Gase (in einem Thermostaten bei constanter Temperatur) gefüllt ist. Seien die resp. Gewichte der Ballons $= p_1$, p_2 und p_3, so ist das spec. Gew. $= \frac{p_3 - p_1}{p_2 - p_1}$.

2) Methode von *Dumas*. Die Substanz (10 bis 20 g) wird in einem runden Ballon mit engem Halse, der z. B. in ein Oelbad eingehängt ist, zum Sieden erhitzt. Der Ballon wird nach erlangter constanter Temperatur zugeschmolzen, gewogen, unter Quecksilber geöffnet und wieder gewogen.

Beide Methoden erfordern viel Substanz; die letztere birgt zudem bei nicht völliger Reinheit derselben eine Fehlerquelle in sich, da alsdann der Dampf des schwerer flüchtigen Bestandtheiles vorzugsweise im Ballon zurückbleibt. Für höhere Temperaturen ist sie modificirt nach *Troost* und *Hautefeuille* anwendbar (Porcellanballon).

B. Es wird das Volum einer abgewogenen Menge Substanz in Dampfform bestimmt.

1a) Nach *Gay-Lussac*. Die in ein Kügelchen gefüllte Substanz wird eingeführt in einen mit Quecksilber gefüllten Glascylinder. Dieser ist umgeben von einem Glasmantel, dessen unteres Ende auch in das Quecksilber taucht, und der mit einer Heizflüssigkeit (Wasser, Anilin etc.) gefüllt ist. Man erwärmt durch das Quecksilber hindurch und misst nach vollständiger Vergasung das Volum des gebildeten Dampfes bei der Temperatur t^0.

1b) Methode von *A. W. Hofmann*. Man bringt die Substanz in ein (zweckmässig ungetheiltes) Barometerrohr, welches von einem weiteren Cylinder umgeben ist, durch welchen der Dampf einer geeigneten Heizflüssigkeit (Wasser, Anilin, Diphenylamin) geleitet wird. Der Cylinder kann selbst als Rückflusskühler fungiren.

Ein Vortheil dieser Methode liegt in der Anwendung eines luftverdünnten und selbst luftleeren Raumes und der dadurch bedingten beträchtlichen Erniedrigung des Siedepunktes, wodurch noch die Dampfdichte von Substanzen bestimmt werden kann, welche bei gewöhnlichem Atmosphärendrucke nicht ohne Zersetzung vergasbar sind.

In vielfachen Modificationen angewandte genaue Methode.

2) *V. Meyer's* Luftverdrängungsmethode. Das die Substanz enthaltende Röhrchen fällt durch eine Glasröhre senkrecht abwärts in ein angeschmolzenes, weiteres, cylindrisches Gefäss. Dieses

ist von aussen auf constante Temperatur erwärmt, indem es umgeben ist von einem langen Glasmantel, in welchem eine Flüssigkeit siedet, und dessen oberer Theil zur Condensation des Dampfes derselben dient. Es entweicht nur die verdrängte Luft, welche über Wasser aufgefangen und gemessen wird. Somit ist eine Bestimmung der Temperatur des Dampfes der Substanz überflüssig.

Nach beiden Methoden braucht man nur bis zu 0,1 g Substanz zu verwenden. In allen Fällen ist

$$s = \frac{g}{v},$$

wo g das Gewicht des Dampfes und v das Gewicht eines gleich grossen Volums Luft ausdrückt.

Nach dem Luftverdrängungsverfahren ist mithin z. B.:

$$s = \frac{g}{n \frac{(b - w)}{760} \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{1}{773}},$$

wobei n die Anzahl der aufgesammelten Cubikcentimeter Luft und, wie bekannt, $^1/_{773}$ g das Gewicht eines Cubikcentimeters Luft bezeichnet. (Die anderen Zeichen haben dieselbe Bedeutung wie S. 6.)

Verwendet man zur Füllung des Apparates statt Luft Wasserstoffgas, so ist es wegen der grösseren Moleculargeschwindigkeit des letzteren möglich, die Substanzen schon bei einer um 30 bis 40° niedriger als ihr Siedepunkt liegenden Temperatur in Dampfform überzuführen (*V. Meyer* und *Demuth*, B. 23, 311).

Polymerie und Isomerie.

Die Ermittelung der Moleculargrösse ist von ganz hervorragender Wichtigkeit, weil ausserordentlich oft Substanzen bei gleicher procentischer Zusammensetzung, also gleicher empirischer Analysenformel, dennoch von einander verschieden sind. Es zeigt sich häufig, dass diese Verschiedenheit bedingt ist durch ungleiche Moleculargrösse. So haben z. B. Formaldehyd, CH_2O, Essigsäure, $C_2H_4O_2$, Milchsäure, $C_3H_6O_3$, Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$; oder wieder Aethylen, C_2H_4, Propylen, C_3H_6, Butylen, C_4H_8, dieselbe procentische Zusammensetzung. In solcher Beziehung zu einander stehende Substanzen nennt man polymer.

Sehr häufig findet sich aber auch, dass procentisch gleich zusammengesetzte, dabei verschiedene Substanzen dasselbe Moleculargewicht besitzen, dass also ihre Molecüle aus denselben Atomen und aus einer gleichen Anzahl derselben bestehen. Solche Substanzen nennt man

isomer, seltener **metamer** (siehe unter „Aether"). Sowohl der (gewöhnliche) Alkohol wie der beim Erhitzen von Methylalkohol mit Schwefelsäure entstehende (gasförmige) Methyläther haben z. B. eine und dieselbe Molecularformel, C_2H_6O.

Die auffallende Erscheinung der Isomerie wird nur dann verständlich, wenn man annimmt, dass die Anordnung der das Molecül constituirenden Atome in einem Falle eine andere sei, als wie im anderen. Diese Verschiedenheit der Anordnung stellt man sich insbesondere vor als Verschiedenheit in den Bindungsverhältnissen der Atome, wie sie durch das ungleiche chemische Verhalten der Isomeren angedeutet wird und an der Hand der Valenztheorie ihre Erklärung findet. Weiteres siehe S. 16.

Chemische Theorien; Valenztheorie.

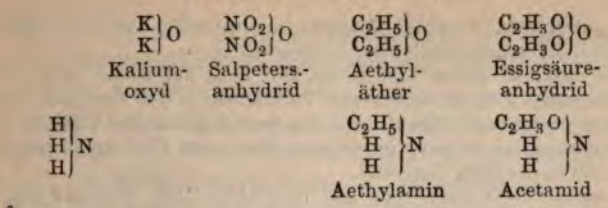
Nach dem Sturze der electrochemischen Theorien wurden für die organischen Verbindungen vielfach **unitare** Formeln (im Gegensatze zu den früheren dualistischen) verwendet, z. B. $C_4H_6O_2$, Alkohol (nach alten Aequivalentgewichten). — Das Bedürfniss, complicirt zusammengesetzte Substanzen mit einfacheren (als „Typen") zu vergleichen, hatte schon wiederholt zur Aufstellung von neuen Theorien zur Veranschaulichung der Constitution der organischen Substanzen geführt (z. B. ältere Typentheorie [*Dumas*], Kerntheorie [*Laurent*]).

Eine festere Basis erhielten dieselben durch die **Typentheorie** von *Gerhardt*, welche zumal durch die Entdeckung des Aethylamins und anderer Ammoniakbasen (*Würtz* [1849] und *Hofmann* [1849 und 1850]), durch die Richtigstellung der Formel des Aethers (*Williamson* [1850]) und durch die Entdeckung der Säureanhydride (*Gerhardt* [1851]) unterstützt wurde. Alle zusammengesetzteren Substanzen, anorganische wie organische, wurden hiernach mit einfacheren anorganischen als „**Typen**" verglichen, deren *Gerhardt* vier aufstellte:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O \quad \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N,$$

von denen aber die beiden ersten eigentlich zusammenfallen. So ergaben sich z. B. die Formeln:

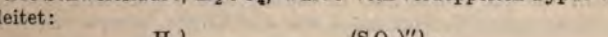
$\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}K\\Cl\end{matrix}\right\}$		$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Cl\end{matrix}\right\}$
	Chlorkalium		Chloräthyl	Chloracetyl
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}NO_2\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$
	Kali-hydrat	Salpeter-säure	Aethyl-alkohol	Essigsäure



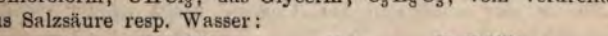
u. s. f.

Die organischen Verbindungen konnten hiernach in gleicher Weise wie die anorganischen auf anorganische Typen bezogen werden, wenn man in ihnen Radicale (Aethyl, C_2H_5; Acetyl, C_2H_3O) annahm, d. h. Atomgruppen, welche eine den Elementen analoge Rolle spielen und durch doppelte Umsetzung aus einer Verbindung in die andere übergehen können (s. u.). So erhielten Aethylchlorid, C_2H_5Cl; Alkohol, C_2H_6O; Aethylamin, C_2H_7N; Aether, $C_4H_{10}O$, etc. dasselbe Radical: C_2H_5, Aethyl, der nahen zwischen diesen Verbindungen existirenden Verwandtschaft entsprechend, die nun auch in der Schreibweise zum Ausdrucke kam.

Die Schwefelsäure, H_2SO_4, wurde vom verdoppelten Typus Wasser abgeleitet:

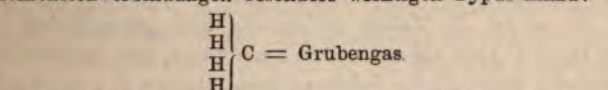


das Chloroform, $CHCl_3$, das Glycerin, $C_3H_8O_3$, vom verdreifachten Typus Salzsäure resp. Wasser:

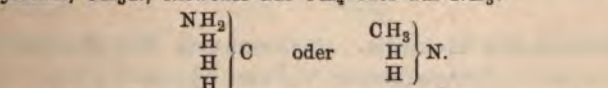


indem man annahm, dass die Radicale $(C_2H_5)'$, $(SO_2)''$, $(CH)'''$, $(C_3H_5)'''$ eine durch die beigefügte Anzahl von Accenten ausgedrückte Anzahl von Wasserstoffatomen zu ersetzen im Stande seien, d. h. „einatomig, zweiatomig etc." seien.

Zu den obigen Typen fügte später *Kekulé* noch den vierten für die Kohlenstoffverbindungen besonders wichtigen Typus hinzu:



Es fand sich dann, dass man manche Verbindungen ebensowohl auf den einen wie auf den anderen Typus zurückführen konnte, z. B. Methylamin, CH_5N, entweder auf CH_4 oder auf NH_3:



Auch führte die erwähnte Annahme von Atomgruppen (Radicalen), die an die Stelle des Wasserstoffs in diesen Typen traten, genauere Untersuchungen mit sich über den chemischen Werth (d. i. Ersetzungswerth) dieser Gruppen, verglichen mit Wasserstoff. So lernte man ein-,

zwei-, drei- etc. werthige Gruppen unterscheiden und überhaupt die Aequivalenzverhältnisse genauer berücksichtigen.

Frankland stellte 1852 (Ann. 85, 368) auf Grund seiner Untersuchungen über metallorganische Verbindungen den Satz auf, dass die Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon die Tendenz haben, Verbindungen zu bilden, in welchen drei oder fünf Aequivalente anderer Elemente enthalten sind.

Kekulé legte dann 1857 und 1858 (Ann. **104**, 129 und **106**, 129) dar, dass den Typen selbst eine tiefere Idee („Idee der Typen") zu Grunde liege, derart, dass es einwerthige, zweiwerthige, dreiwerthige, vierwerthige etc. Elemente gebe, welche den entsprechenden „Ersetzungswerth" oder „Verbindungswerth" mit Wasserstoff zeigen; dass also Wasserstoff einwerthig, Sauerstoff zweiwerthig, Stickstoff dreiwerthig und insbesondere Kohlenstoff vierwerthig sei u. s. f.

Die Grundzüge dieser Werthigkeitstheorie (Valenztheorie, Theorie des chemischen Werthes) sind von der anorganischen Chemie her als bekannt vorauszusetzen.

Mit der Aufstellung des Typus CH_4 seitens *Kekulé* und der damit verknüpften Erkenntniss der vierwerthigen Natur des Kohlenstoffs war verwandt die von *Kolbe* 1855 ff. durchgeführte Ableitung der Constitution organischer Verbindungen von der Kohlensäure (nach *Kolbe* C_2O_4, C = 6, O = 8) durch Austausch des Sauerstoffs gegen organische Radicale (siehe Ann. **113**, 293).

Die in der anorganischen Chemie nicht immer genügend austragsfähige Frage über die Höhe der Valenz der betreffenden Elemente gestaltet sich für die kohlenstoffhaltigen Verbindungen unvergleichlich viel günstiger, weil der **Kohlenstoff** sowohl gegen Wasserstoff wie gegen Chlor und Sauerstoff dieselbe Valenz, **Vierwerthigkeit**, aufweist. Da nun der **Wasserstoff** als Maass der Valenz **einwerthig** ist und auch die constante **Zweiwerthigkeit** des **Sauerstoffs** nicht ernstlich in Frage gestellt ist, so ist die Valenz gerade der drei „organischen" Elemente H, O, C eine relativ sicher begründete, und somit sind die auf dieselbe begründeten Schlüsse recht sichere, um so mehr, als ja schon aus diesen drei Elementen sich die meisten wichtigen Kohlenstoffverbindungen zusammensetzen.

Erklärung der Isomerie. Erforschung der Constitution organischer Verbindungen.

An der Hand der Valenztheorie ist nun die Erscheinung der Isomerie leicht zu verstehen: sie beruht auf einer bei den verschiedenen Isomeren verschiedenen Gruppirung oder Bindung

der Atome im Molecül. Dies ergiebt sich daraus, dass isomere Körper bei chemischen Umwandlungen *ganz verschiedene Atomgruppen* oder Atome *abspalten* oder gegen andere *austauschen*.

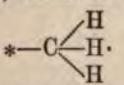
Es erwächst also die weitere Aufgabe, die Bindungsweise der Atome im Molecül, d. h. die **chemische Constitution**, die „*Structur*“ der Kohlenstoffverbindungen, zu erforschen.

Es ist dies stets nur möglich und statthaft für Verbindungen, deren chemischer Charakter nach den verschiedensten Richtungen hin bekannt ist.

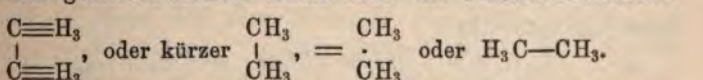
Bei solchen Betrachtungen ist zunächst nur die dem Experiment zugängliche Bindungsweise der Atome im Molecül ins Auge zu fassen, und die Frage, wie weit eine Verschiedenheit der Gruppirung der Atome im Raume in Betracht kommen kann, bei Seite zu lassen. Siehe bezüglich der letzteren S. 21.

Die maassgebenden Gesichtspunkte seien an einigen Beispielen erläutert.

Wird Jodmethyl, CH_3J, mit Natrium in ätherischer Lösung behandelt, so entsteht unter Bildung von Jodnatrium zunächst die Gruppe CH_3, Methyl, welche bei vierwerthigem Kohlenstoff eine „freie Affinität“ (*) besitzen wird:



Die Untersuchung der Moleculargrösse der gebildeten (gasförmigen) Verbindung, des Aethans, früher Methyl genannt, zeigt indessen, dass sie die Formel C_2H_6 ($= 2 \times CH_3$) besitzt. Somit haben sich zwei Methylgruppen mit einander verbunden, und es erscheint nicht zweifelhaft, dass dies durch die jedesmalige freie Affinität des Kohlenstoffs bewirkt worden ist. Das gebildete Aethan erhält daher die Constitutionsformel



Das Aethan ist nun aus dem gewöhnlichen Alkohol, C_2H_6O, darstellbar. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff werden in diesem zunächst ein Sauerstoff- und ein Wasserstoffatom zusammen gegen ein Atom Chlor ausgetauscht, unter Bildung von C_2H_5Cl, Aethylchlorid. Durch nascirenden Wasserstoff wird dann das Halogen gegen letzteren ersetzt:

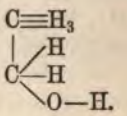
$$C_2H_6O + HCl = C_2H_5Cl + H_2O;$$
$$C_2H_5Cl + 2H = C_2H_6 + HCl.$$

Auch umgekehrt kann man aus dem Aethan durch Behandlung mit Chlor Aethylchlorid, und hieraus Alkohol erhalten.

Es ist also an Stelle des einwerthigen Chloratoms ein Sauerstoff- und ein Wasserstoffatom getreten. Es erhellt schon hieraus, dass diese zusammen einen einwerthigen Rest —(O—H) bilden, den man „Hydroxyl“ oder „Wasserrest“ nennt. Dies folgt auch daraus, dass ein Wasserstoffatom im Alkohol sich anders verhält, wie die fünf übrigen, folglich anders gebunden sein wird wie diese. So ist es z. B. gegen Metalle, Säureradicale etc. austauschbar, und wird bei Entfernung des Sauerstoffs mit aus der Verbindung gelöst, während die fünf anderen Wasserstoffatome hiervon nicht berührt werden. Zumal wird auch der Zusammenhang (die Bindung) der beiden Kohlenstoffatome mit (an) einander durch die Wegnahme des Sauerstoffs nicht verändert.

Alle diese Thatsachen führen für den Alkohol zur Constitutionsformel:

$CH_3—CH_2(OH),$ =

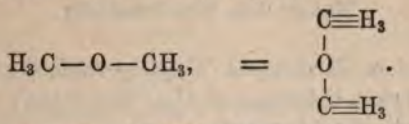


Der nach S. 14 mit dem Alkohol isomere Methyläther, C_2H_6O, weist keine Verschiedenheiten seiner sechs Wasserstoffatome auf. Hingegen wird durch Wegnahme seines Sauerstoffs, etwa bei der Einwirkung von Jodwasserstoff, der Zusammenhang seiner beiden Kohlenstoffatome aufgehoben, unter Bildung von Producten, welche nur je ein Kohlenstoffatom im Molecül enthalten, nämlich (je nach den Bedingungen) von je einem Molecül Jodmethyl und Methylalkohol resp. von zwei Molecülen Jodmethyl:

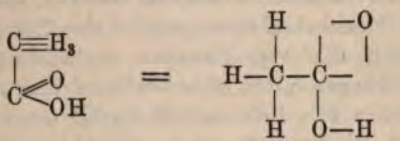
$$C_2H_6O + HJ = CH_4O + CH_3J, \text{ resp.}$$
$$C_2H_6O + 2HJ = 2CH_3J + H_2O.$$

Hieraus muss man schliessen, dass im Methyläther die beiden Kohlenstoffatome nicht direct, sondern nur durch Vermittelung des Sauerstoffs mit einander verbunden sind, so dass durch Wegnahme dieses Bindeglieds die Ursache des Zusammenhaltens der Kohlenstoffatome fortfällt und dieselben sich daher

trennen. Diese Verhältnisse finden ihren Ausdruck in der folgenden Constitutions- (oder Structur-) formel:



In ganz entsprechender Weise lässt sich aus dem chemischen Verhalten der Essigsäure für diese die Constitutionsformel:



ableiten. Die Gründe für diese Formel seien der späteren Darlegung vorbehalten; sie entspricht in vorzüglicher Weise dem chemischen Verhalten der Essigsäure und erklärt die folgenden Thatsachen: a) dass ein Wasserstoffatom der Essigsäure andere Eigenschaften besitzt als die drei anderen (leicht gegen Metalle ersetzbar ist); b) dass die zwei Sauerstoffatome sich verschieden verhalten, verschieden leicht gegen andere Elemente oder Atomgruppen austauschbar sind; c) dass den zwei Kohlenstoffatomen verschiedene Functionen zukommen, derart, dass das eine (schon mit den zwei Sauerstoffatomen verbundene) leicht Kohlensäure, das andere (mit drei Wasserstoffatomen verbundene) leicht Methan, CH_4, oder Methylverbindungen bildet.

In Anbetracht der unzähligen beobachteten Isomeriefälle ist eine empirische Formel zur Bezeichnung einer organischen Verbindung meist nicht ausreichend; oft giebt erst die Constitutionsformel ein klares Bild ihres Verhaltens und ihrer Beziehungen zu anderen Substanzen. Auf Grund eingehendsten Studiums ist es in den letzten Jahrzehnten für die meisten organischen Verbindungen möglich geworden, die Bindungsweise der Atome in ihrem Molecül zu ermitteln, und dadurch sind vielfach neue Wege zu ihrer Darstellung erschlossen worden. Die ermittelten Constitutionsformeln sind theils sehr einfacher, theils aber auch sehr complicirter Natur, wie z. B. jene der Citronensäure (s. d.) oder des Traubenzuckers (s. d.) zeigen.

Natur des Kohlenstoffs.

Die auf dem dargelegten Wege gewonnenen theoretischen Anschauungen resp. Erfahrungen über die Natur des Kohlenstoffs sind etwa die folgenden:

1. Das Kohlenstoffatom ist vierwerthig.

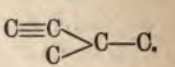
2. Die vier Valenzen sind unter einander gleichwerthig; es giebt nur ein Monosubstitutionsproduct des Methans.

3. Die mit den vier Valenzen verbundenen Atome oder Atomgruppen können nicht ohne Weiteres ihre Plätze mit einander vertauschen (*Le Bel-van't Hoff'sches Gesetz*, 1874). Beweis: es giebt je zwei verschiedene Tetrasubstitutionsproducte *C*, *a*, *b*, *c*, *d* des Methans (s. S. 22).

4. Zwei Kohlenstoffatome können sich unter einander entweder mit einer oder mit zwei oder drei Valenzen verbinden (s. S. 30):

C—C C=C C≡C.

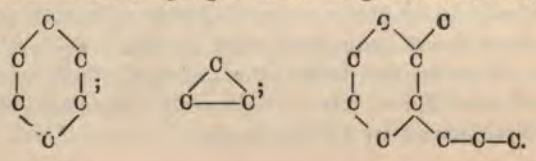
5. In entsprechender Weise können sich drei und mehr Kohlenstoffatome an einander binden unter Bildung sogenannter „Kohlenstoffketten" (s. S. 28), z. B.:

C—C—C—C; C—C—C=C—C—C; 

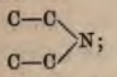
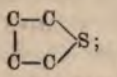
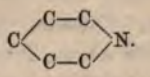
Die Zahl der so verbundenen Atome kann eine sehr grosse und z. B. weit grösser als 30 sein.

6. Diese Verbindungen bilden entweder offene oder ringförmig geschlossene Ketten.

Offene Ketten sind solche, welche ein Anfangs- und ein Endglied haben, wie die sub 5. bezeichneten. *Geschlossene* Ketten oder Atom*ringe* sind hingegen solche Ketten, bei welchen das Anfangs- und das Endglied wieder mit einander verbunden sind (wobei weitere Abzweigungen nicht ausgeschlossen sind); z. B.:



7. Auch andere mehrwerthige Elemente können sich an der Bildung solcher Ketten, offener wie geschlossener, betheiligen, z. B.:

Die zur Bezeichnung solcher Ketten oder Ringe benutzten speciellen Figuren (Sechseck etc.) sind nur schematisch, nicht geometrisch aufzufassen; die räumliche Anordnung bleibt zunächst unbestimmt.

8. Ist ein Kohlenstoffatom mit vier gleichartigen Atomen oder Atomgruppen verbunden, so wirken seine vier Affinitäten voraussichtlich im Raume gleichmässig, d. i. in gleicher Richtung, wie die in einem *regulären Tetraëder* von dessen Mittelpunkt nach den vier Ecken gezogenen Verbindungslinien. Man kann sich das System dann räumlich unter dem Bilde eines regulären Tetraëders vorstellen, dessen Mittelpunkt das Kohlenstoffatom einnimmt und in dessen Ecken sich die Schwerpunkte der vier Atome (etc.) befinden.

Sind die an das Kohlenstoffatom gebundenen vier Atome (etc.) ungleich, so werden die Affinitätsrichtungen entsprechende Ablenkungen erfahren, die Abstände der Schwerpunkte der vier Atome vom Kohlenstoff werden verschiedene sein und das ganze System wird das Bild eines minder regulären Tetraëders ergeben. (Weiteres s. bei „stereochemischer Isomerie".)

9. Ueber die räumliche Vertheilung der Valenzen und über einen Versuch zur Erklärung von Spannungserscheinungen bei mehrfacher Kohlenstoffbindung vgl. *Baeyer*, B. 18, 2277.

Stereochemische Isomerie.

Bei der Aufsuchung der Constitution organischer Verbindungen sind allmälig eine Reihe von Fällen bekannt geworden, bei welchen *zwei oder mehr Verbindungen eine gleiche Constitutionsformel* zugeschrieben werden muss, da sie ein völlig oder doch in vieler Hinsicht gleiches chemisches Verhalten zeigen. Derartige Substanzen sind häufig auch in den physicalischen Eigenschaften übereinstimmend (vgl. z. B. B. 26, 983) oder höchst ähnlich, und lässt sich die eine Modification meist durch sehr einfache Mittel, z. B. durch den Einfluss hoher Temperaturen in die andere überführen, „*umlagern*".

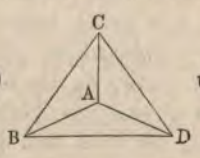
Erst die auf voriger Seite entwickelten Annahmen über die räumliche Gestaltung der Kohlenstoffverbindungen haben zu einer Vorstellung über die Ursache einer derartigen feineren Isomerie geführt. Dieselbe ist auf die relative räumliche Anordnung der einzelnen Atome innerhalb des Molecüles, auf die **Configuration des Molecüles** zurückzuführen; man bezeichnet sie deshalb als „*stereochemische Isomerie*“ (geometrische oder *Alloisomerie*).

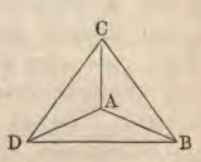
Die bezüglichen Anschauungen sind von *van't Hoff* ausgesprochen und insbesondere von *J. Wislicenus* weiter entwickelt worden.

Vgl. *van't Hoff*, Lagerung der Atome im Raume, Braunschweig 1894; *J. Wislicenus*, Räumliche Anordnung der Atome, Leipzig, Hirzel, 1889; B. 20, Ref. 448; Ann. 248, 281 ff.; ferner *Baeyer*, B. 18, 2277; Ann. 245, 103; *Victor Meyer*, B. 21, 265, 784 u. s. f.

Kurz angedeutet sind es etwa die folgenden:

1. Ist *ein* Kohlenstoffatom mit vier unter sich verschiedenen Atomen (oder Atomgruppen) verbunden, d. h. ist es „*asymmetrisch*“, so ist nur eine Constitutionsformel möglich: eine Isomerie auf Grund verschiedener Constitution ist nicht denkbar. Dennoch kann es (siehe S. 20, unter 3.) zwei verschiedene Tetrasubstitutionsproducte dieser Art geben. Stellt man sich dieselben unter dem Bilde von Tetraëdern vor, in deren Mittelpunkten sich das Kohlenstoffatom befindet, und projicirt diese Tetraëder auf die Ebene des Papieres, so erhält man folgende zwei Configurationen (das Kohlenstoffatom im Mittelpunkt ist in der Zeichnung nicht angedeutet; die gebundenen Atome sind mit A, B, C, D bezeichnet, die Tetraëderecke, in welcher sich der Schwerpunkt des gleichen Atoms A befindet, ist auf den Beobachter zu gerichtet):

(I) 

und (II) 

Die beiden Bilder sind nicht congruent, sie können nicht zur Deckung gebracht werden, vielmehr ist das eine das Spiegelbild des anderen; sie verhalten sich wie die rechte zur linken Hand. Die Reihenfolge von B über C nach D geht

im ersteren Falle in gleicher Richtung wie der Zeiger einer Uhr, im zweiten Falle entgegengesetzt.

Ist daher von der räumlichen Anordnung dieser Atome (etc.) B, C, D irgend eine physicalische Eigenschaft abhängig, z. B. das optische Drehungsvermögen (s. S. 38), so wird sich diese Eigenschaft in den beiden Fällen in entgegengesetzter Weise zeigen; ist die durch (I) dargestellte Verbindung optisch rechtsdrehend, so wird die andere linksdrehend sein u. s. f.

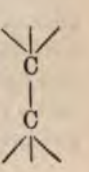
Hierdurch erklärt sich in sehr einfacher Weise die Existenz von isomeren Verbindungen, welche sich nur durch ihre optischen Eigenschaften von einander unterscheiden (*Spiegelbildisomerie* oder *Enantiomorphie*). Weiteres siehe bei Milchsäure.

2. Sind *zwei* Kohlenstoffatome mit *je einer Affinität* an einander gebunden, und dabei asymmetrisch, so können sich die sub 1. besprochenen Verhältnisse in mannigfacherer Form wiederholen (siehe bei „Weinsäure").

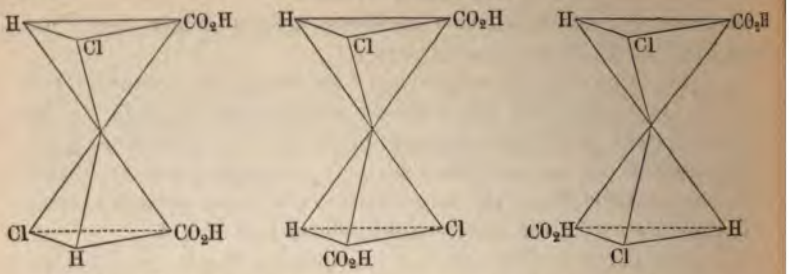
Zwei mit je einer Affinität verbundene Kohlenstoffatome werden räumlich folgendermaassen wiedergegeben:

oder einfacher:

oder symbolisch:



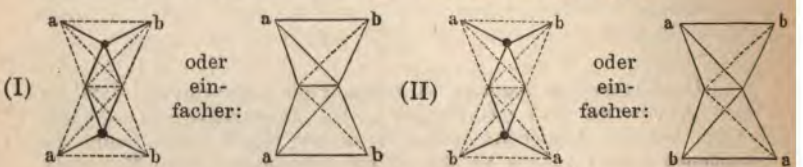
Im Allgemeinen hat man in diesem Falle anzunehmen, dass die zwei Atome um ihre gemeinsame Achse unabhängig von einander rotiren können. Immerhin werden die an das eine Kohlenstoffatom gebundenen Atome auf die an das andere gebundenen nach Maassgabe ihrer gegenseitigen Anziehung eine orientirende Wirkung ausüben, zufolge deren eine sogenannte „*begünstigte*" Stellung besonders häufig eingenommen werden wird. Seien die an die Kohlenstoffatome beiderseits gebundenen Gruppen H, Cl und CO_2H, wie dies bei Dichlorbernsteinsäure, CO_2H–$CHCl$–$CHCl$–CO_2H, der Fall ist, so werden bei gegebener Reihenfolge der Substituenten (abgesehen von Zwischenlagen) drei Configurationen möglich sein, nämlich:



aber bei der starken Anziehung zwischen Wasserstoff und Chlor wird die erste dieser Configurationen die begünstigte, die besonders häufig eingenommene sein.

Möglicherweise können die richtenden Wirkungen der letztbesprochenen Anziehungskräfte in gewissen Fällen die freie Drehung geradezu aufheben. Hierhin gehörige Fälle sind bis jetzt noch nicht mit Sicherheit bekannt.

3. Sind *zwei* Kohlenstoffatome durch *je zwei Affinitäten* mit einander verbunden, so besitzt das System keine freie Beweglichkeit mehr. Bindet jedes der Kohlenstoffatome dann zwei verschiedene Atome oder Atomgruppen, a und b, so können bei chemisch gleicher Bindung, bei gleicher Constitution, wiederum zwei Isomere durch die ungleiche Vertheilung von a und b zu Stande kommen, entsprechend folgenden Gebilden (in der ersten und dritten Figur sind die Tetraëderkanten nur punktirt angedeutet, die Affinitätsrichtungen dagegen ausgezogen):



oder symbolisch:

$$\text{(I)}\quad \begin{matrix} a\text{—}C\text{—}b \\ \| \\ a\text{—}C\text{—}b \end{matrix} \qquad \text{und (II)} \quad \begin{matrix} a\text{—}C\text{—}b \\ \| \\ b\text{—}C\text{—}a \end{matrix} .$$

In (I) befindet sich a zu a in „plansymmetrischer“, in (II) hingegen in „centrisymmetrischer“ Stellung; (I) wird auch, da sich die beiden a auf einer Seite der von den Affinitätsrichtungen der doppelten Bindung gebildeten Ebene befinden,

als „*cis*"-Form. (II) dagegen als „*trans*"-Form bezeichnet (*Cis-trans-Isomerie*).

Man kann sehr wohl begreifen, dass sich die Gruppen (Atome) a und b im einen Falle stärker beeinflussen werden als im anderen. Die hierher gehörigen Stereoisomeren zeigen in chemischer wie physicalischer Hinsicht grössere Unterschiede als die Verbindungen, deren stereochemische Isomerie unter 1. und 2. besprochen wurde (s. v. S.). Oft ist das eine Isomere im Gegensatz zum anderen durch eine bestimmte intramoleculare Reaction, z. B. Anhydridbildung, ausgezeichnet, welche durch die räumliche Annäherung der reagirenden Atome (-Gruppen) in Folge der Configuration veranlasst wird.

Mittelst der dargelegten Anschauungsweise findet z. B. die interessante Isomerie der Fumar- und Maleïnsäure (s. d.) eine einleuchtende Erklärung, und ihre Bedeutung wird durch den Umstand erhöht, dass sie zur Auffindung anderer Isomeriefälle bei ungesättigten Verbindungen (Chlorpropylen, Chlorcrotonsäure etc.) geführt hat.

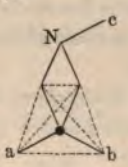
4. Auch ein Stickstoffatom kann Veranlassung zu einer Isomerie geben, falls seine drei Affinitäten nicht in der Ebene wirken, sondern in ähnlicher Richtung, wie von einer Ecke eines Tetraëders zu den drei anderen Ecken hin. Von der Verbindung

$$\begin{matrix} a \\ b \end{matrix}\!\!>\!C{=}N{-}c$$

sind alsdann folgende zwei Arten räumlicher Anordnung denkbar. (Beim Kohlenstoffatom sind die Tetraëderkanten zur Erleichterung der räumlichen Vorstellung punktirt angedeutet):

(I)

und (II)



oder schematisch:

$$\begin{matrix} a{-}C{-}b \\ \| \\ c{-}N \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} a{-}C{-}b \\ \| \\ N{-}c \end{matrix};$$

Syn-Reihe Anti-Reihe

und entsprechend dem ad 3. Erwähnten kann man sich auch hier sehr wohl vorstellen, dass die Gruppen (Atome) a und c sich in einem Fall stärker beeinflussen werden als im anderen und dadurch auch chemische Verschiedenheiten der durch die zwei Formeln repräsentirten Substanzen veranlassen können.

Diese Auffassung dient besonders zur Erklärung der bei den Oximen (s. d.) beobachteten Isomerien. Vgl. *Hantzsch* und *Werner*, B. **23**, 1; **24**, 3511; **25**, 2164; *V. Meyer*, B. **23**, 567; *v. Miller*, *Plöchl*, B. **27**, 1296.

5. Während die eben geschilderte Stickstoffisomerie in vieler Hinsicht der unter 3. beschriebenen Kohlenstoffisomerie entspricht, ist auch

eine der unter 1. aufgeführten Kohlenstoffisomerie ähnelnde Stickstoffisomerie bei Körpern mit fünfwerthigem Stickstoff (vgl. Stickstoffbasen, Verhalten, sub 7) angetroffen worden. *Le Bel*, B. 24, R. 441.

6. Nicht zu verwechseln mit obigen Isomerien ist der (physicalische) *Dimorphismus*, welcher sich wie bei manchen anorganischen auch bei einzelnen organischen Verbindungen vorfindet.

Umgekehrt sind aber auch zahlreiche Fälle bekannt geworden, in welchen man ein und derselben Substanz je nach ihren Reactionen mit gleicher Berechtigung zwei verschiedene Constitutionsformeln beilegen kann. Man hat derartige Formeln als „*tautomere*" bezeichnet. Näheres siehe bei den „Cyanverbindungen, Abschnitt F.".

Rationelle Formeln.

In der Schreibweise der Constitutionsformeln sind die verschiedenartigsten Variationen und Abkürzungen zulässig, je nach den Beziehungen, die man in den Vordergrund stellen will. Es kommt auf die räumliche Anordnung auf dem Papier, etwa behufs symmetrischer Gestaltung der Formel, meist nicht an.

Eine abgekürzte Constitutionsformel, die immerhin noch mehr chemische Beziehungen andeutet als eine empirische Formel, heisst eine rationelle, z. B.: $C_2H_5.OH$, Alkohol; $(CH_3)_2O$, Methyläther.

Für die Essigsäure kann man statt der auf S. 19 gegebenen Constitutionsformel die folgenden rationellen Formeln benutzen:

$$CH_3-C\lessgtr^{O}_{OH},\quad CH_3-CO.OH,\quad CH_3-CO_2H,\quad CH_3.CO_2H,$$
$$(CH_3.CO)OH,\quad C_2H_3O.OH,\quad H(C_2H_3O_2)\text{ u. s. f.}$$

Homologie.

Durch Ersetzung von Wasserstoff im Methan gegen 1, 2, 3 oder 4 Atome Chlor entstehen die Substitutionsproducte desselben, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4. In diesen kann das Halogen wieder gegen Sauerstoff (Cl gegen OH, 2 Cl gegen O, 3 Cl gegen O und OH) ausgetauscht werden. Man gelangt so zu den folgenden Verbindungen:

$CH_3.OH$	CH_2O	$CHO.OH$ oder CH_2O_2
Methylalkohol	Formaldehyd	Ameisensäure.

Ganz analoge Verbindungen leiten sich von dem dem Methan sehr ähnlichen Aethan, C_2H_6 (S. 17), ab, die jenen in den chemischen Eigenschaften jedesmal ganz analog sind, dabei von ihnen in der Zusammensetzung um je CH_2 differiren.

Dasselbe wiederholt sich bei Verbindungen mit drei und mehr Kohlenstoffatomen. So correspondiren dem Methan und Aethan ein Propan, C_3H_8, Butan, C_4H_{10} u. s. f.; dem Methylalkohol und Aethylalkohol Propylalkohol, $C_3H_7.OH$ u. s. f.

Substanzen, welche eine solche Zusammensetzungsdifferenz von CH_2 oder einem Multiplum von CH_2 zeigen und einander im chemischen Verhalten sehr ähnlich sind, nennt man **homolog**, und ordnet sie in „**homologe Reihen**“ ein, z. B.:

CH_4 Methan	CH_3Cl Chlormethyl	$CH_3.OH$ Methylalkohol	CH_2O Formaldehyd	CH_2O_2 Ameisensäure
C_2H_6 Aethan	C_2H_5Cl Chloräthyl	$C_2H_5.OH$ Aethylalkohol	C_2H_4O Acetaldehyd	$C_2H_4O_2$ Essigsäure
C_3H_8 Propan	C_3H_7Cl Chlorpropyl	$C_3H_7.OH$ Propylalkohol	C_3H_6O Propionaldehyd	$C_3H_6O_2$ Propionsäure
C_4H_{10} Butan	C_4H_9Cl Chlorbutyl	$C_4H_9.OH$ Butylalkohol	C_4H_8O Butyraldehyd	$C_4H_8O_2$ Buttersäure.

Allgemein kann man also für diese Reihen folgende Formeln geben:

$$C_nH_{2n+2} \mid C_nH_{2n+1}Cl \mid C_nH_{2n+1}.OH \mid C_nH_{2n}O \mid C_nH_{2n}O_2.$$

Auf demselben Princip der Ableitung aller organischen Verbindungen von den Kohlenwasserstoffen mit gleicher Kohlenstoffzahl beruht eine neue, *internationale Nomenclatur* (1892). Die officiellen Namen aller Verbindungen werden durch Anhängung bestimmter Suffixe an die unveränderten Namen der Kohlenwasserstoffe gebildet. Anhängung der Silbe „*ol*“ bedeutet eine Hydroxyl-, der Silbe „*al*“ eine Aldehydgruppe etc. Z. B. sind die obigen Derivate des Butans (vierte Zeile der Tabelle) zu benennen: Butan, Chlorbutan, Butanol, Butanal, Butansäure. Durch Einschiebung der Silben *di*, *tri* etc. lässt sich die Anwesenheit von 2, 3 etc. Substituenten, durch Einfügung von Ziffern die Stellung der Substituenten (ein Endkohlenstoffatom wird mit 1 bezeichnet) ausdrücken. Weiteres s. B. 26, 1595, sowie im speciellen Theile, woselbst bei den einzelnen Verbindungen die officiellen Namen („o. N.“) häufig in Klammern beigefügt sind.

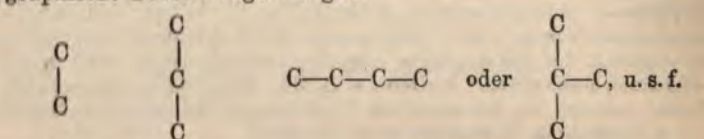
Die Homologie ist ein höchst wichtiges Hülfsmittel beim Studium der organischen Chemie, da die zu einer homologen Reihe gehörenden Verbindungen fast stets völlig *analoge Eigenschaften* zeigen, und so das Studium eines einzigen Gliedes oft für die ganze Reihe ausreichend ist.

In physicalischer Beziehung beobachtet man mit steigender Kohlenstoffatomzahl eine Abnahme der Flüchtigkeit und Zunahme der Tendenz, flüssig resp. fest zu werden. So z. B. ist C_3H_8 noch gasförmig, C_5H_{12} bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, $C_{10}H_{22}$ noch flüssig, aber schon von ziemlich hohem Siedepunkte (173°); $C_{30}H_{62}$ fest; letzteres siedet erst über 300°. Desgleichen ist die Ameisensäure flüssig, die entsprechende Säure mit 16 Kohlenstoffatomen fest; erstere siedet bei 99°, letztere über 300°.

Die Homologie hat ihre tiefere Ursache. Sämmtliche Homologen des Methans, CH_4, enthalten das Maximum von Wasserstoffatomen, welche von der betreffenden Anzahl von Kohlenstoffatomen überhaupt aufgenommen werden können. Es sind dies $2n + 2$ Wasserstoffatome auf n Kohlenstoffatome.

Wie man nun das Aethan aus dem Methan durch Ersatz von Wasserstoff gegen die einwerthige Gruppe CH_3 ableiten kann, so dass die Zusammensetzungsdifferenz CH_2 als Folge der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs erscheint, so leiten sich alle höheren Kohlenwasserstoffe dieser Reihe aus den kohlenstoffärmeren durch fortgesetzten Austausch von H gegen CH_3 ab, so dass die Formel aller höheren Homologen wird: $CH_4 + (n-1) \times CH_2$, d. i. C_nH_{2n+2}. Die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs ist also überhaupt offenbar die Ursache der Homologie.

Der Zusammenhang der Kohlenstoffatome muss dabei durch sie selbst bedingt sein, da der Wasserstoff als ein einwerthiges Element denselben nicht bewirken kann. Die Kohlenstoffatome sind daher in allen höheren Kohlenwasserstoffen gleichsam kettenförmig mit einander verbunden (S. 20), wie folgende graphische Darstellungen zeigen:



in C_2H_6 in C_3H_8 in C_4H_{10}

In der Art der Verbindung der Kohlenstoffatome können verschiedene Fälle eintreten (Structurisomerien). Siehe Kohlenwasserstoffe der Methanreihe.

Gesetz der paaren Atomzahlen.

Die Anzahl der Wasserstoffatome in obigen Kohlenwasserstoffen ist stets durch zwei theilbar. Werden dieselben also auch theilweise gegen andere Elemente ersetzt, so muss doch die Summe der Atome unpaarwerthiger Elemente (Cl, N, P) und der restirenden Wasserstoffatome zusammen zufolge der Aequivalenzverhältnisse eine gerade Zahl bleiben.

Radicale.

Der Begriff der Radicale hat sich im Laufe der Entwickelung der chemischen Theorien mehrfach geändert. Man bezeichnete als solche nach *Liebig* in freier Form existenzfähige Atomgruppen, welche die Rolle von Elementen spielen, sich wie diese mit Elementen und unter einander vereinigen können und von einer Verbindung durch Austausch in andere übertragen lassen.

Später liess man die Forderung, dass solche Radicale in freier Form existenzfähig sein müssten, fallen und bezeichnete sogar als Radicale häufig kurzweg die „bei gewissen Zersetzungen gerade unangegriffen bleibenden Reste".

Man pflegt jedoch jetzt nur diejenigen Atomgruppen als Radicale zu bezeichnen, welche in einer grösseren Anzahl sich von einander ableitender Verbindungen wiederkehren und in denselben gewissermaassen die Rolle eines einfachen Elementes spielen, z. B. CH_3, Methyl, C_2H_3O, Acetyl, wobei die Frage nach ihrer Existenzfähigkeit in isolirtem Zustande nicht weiter in Betracht kommt. Das Radical Methyl ist z. B. nicht in freier Form bekannt; da, wo man seine Bildung erwarten sollte, entsteht nach S. 17 das Aethan, $CH_3—CH_3$ (Dimethyl).

Solche Radicale können ein-, zwei-, drei- etc. -werthig sein, je nach der Anzahl einwerthiger Atome, welche sie zu ersetzen im Stande sind oder mit denen zusammen sie eine gesättigte Verbindung bilden; z. B. $(C_2H_4)''$, „Aethylen" oder „Aethen", zweiwerthig; $(C_3H_5)'''$, „Glyceryl", dreiwerthig; desgleichen $(CH)'''$, „Methenyl" oder „Methin", dreiwerthig u. s. f.

Die einwerthigen Reste C_nH_{2n+1}, Methyl, Aethyl etc., welche die Radicale der einwerthigen Alkohole $C_nH_{2n+1}.OH$ sind,

werden vielfach als *Alkyle*, die zweiwerthigen Reste C_nH_{2n} als *Alkylene* bezeichnet.

Eintheilung der Kohlenwasserstoffe etc.

Die S. 27 abgeleiteten Kohlenwasserstoffe etc. nennt man gesättigte Verbindungen, da sie sich nicht weiter mit Wasserstoff vereinigen können. Ausser ihnen giebt es aber auch wasserstoffärmere oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe etc., z. B. C_2H_4, Aethylen, C_2H_2, Acetylen, welchen wieder homologe Reihen entsprechen.

Man erklärt, wie später darzulegen, die Constitution derselben bei offener Kohlenstoffkette durch Annahme einer mehrfachen Bindung zwischen benachbarten Kohlenstoffatomen, z. B.:

$$C_2H_4 = \begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}; \qquad C_2H_2 = \begin{matrix} CH \\ \| \\ CH \end{matrix}$$

Aus diesen verschiedenen Kohlenwasserstoffen als Muttersubstanzen leiten sich durch Austausch von Wasserstoff gegen Halogen, Sauerstoff, Stickstoff etc. die verschiedensten Verbindungen: Substitutionsproducte, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren etc. (s. S. 27) ab.

Zu einer anderen Classe von Kohlenwasserstoffen gehört das (besonders wichtige) Benzol, C_6H_6, welches acht Wasserstoffatome weniger enthält als Hexan, C_6H_{14}. Ueber seine Constitution hat man sich die Vorstellung gebildet, dass in ihm eine in sich zurücklaufende, d. h. geschlossene, ringförmige Kette von sechs Kohlenstoffatomen vorhanden sei (s. Benzolderivate). Von diesem Benzol leiten sich wieder eine sehr grosse Reihe der verschiedensten homologen und analogen Kohlenwasserstoffe, und auch Substitutionsproducte, Alkohole, Aldehyde, Säuren und sonstige Derivate ab. Das Benzol ist somit in ähnlicher Weise Muttersubstanz für eine grosse Anzahl organischer Substanzen, wie das Methan.

Ein Gleiches wie für das Benzol gilt für eine ganze Anzahl von Verbindungen, deren chemische Natur dadurch charakterisirt ist, dass sie eine geschlossene (ringförmige) Atomkette enthalten. Es sind dies das

a) Trimethylen, C_3H_6, Tetramethylen, C_4H_8, Pentamethylen, C_5H_{10}; von stickstoffhaltigen Substanzen das

b) Pyridin, C_5H_5N,

ein stark basischer, aber dem Benzol in vielen Beziehungen sehr ähnlicher Körper; ferner das

c) Furan, C_4H_4O, Pyrrol, C_4H_5N, Thiophen, C_4H_4S, Pyrazol, $C_3H_4N_2$, Thiazol, C_3H_3NS u. s. f.

Einige letzterer Verbindungen ähneln dem Benzol, andere dem Pyridin täuschend; alle sind, wie das Benzol, Muttersubstanzen für oft grosse Reihen von Abkömmlingen.

Die seither übliche Eintheilung der organischen Verbindungen ist die folgende:

1. Methanderivate oder Fettkörper, *aliphatische Verbindungen* (von ἀλοιφή = Fett, so genannt, weil die Fette und manche aus ihnen erhältliche Verbindungen hierhin gehören). Diese Classe umfasst alle Kohlenstoffverbindungen mit offenen Ketten.

2. Benzolderivate oder aromatische Verbindungen. Unter Beibehaltung dieser Abtheilungen sollen die oben sub a) und c) bezeichneten Verbindungen zu Schluss der Abtheilung 1. behandelt werden, da sie gewissermaassen den Uebergang von den fetten zu den aromatischen bilden, während das Pyridin und seine Derivate aus didactischen Gründen erst im Anschluss an die Benzolderivate behandelt werden sollen.

Physicalische Eigenschaften der organischen Verbindungen.

Die physicalischen Eigenschaften der organischen Verbindungen besitzen für ihre Charakterisirung oft grosse Wichtigkeit. Sie weisen häufig mehr oder weniger gesetzmässige Beziehungen zur Zusammensetzung und Constitution der Körper auf.

Einige bezügliche Bemerkungen mögen hier eine Stelle finden.

Farbe.

Die meisten organischen Verbindungen sind farblos; die jodhaltigen Verbindungen (z. B. CJ_4) sind zuweilen (roth, gelb) gefärbt, Nitroverbindungen häufig gelb oder roth. Manche Stoffe werden durch

den Eintritt der salzbildenden Gruppen NH_2 oder OH zu Farbstoffen oder deren Leukoverbindungen, z. B. Triphenylcarbinol, Azobenzol; man nennt jene „Chromogene“ (vgl. *Witt*, B. 9, 522).

Löslichkeit.

Die Kohlenwasserstoffe und ihre Substitutionsproducte sind in Wasser wenig oder gar nicht löslich. Von den Alkoholen lösen sich die Anfangsglieder der jedesmaligen homologen Reihen meist leicht in Wasser (Methyl-, Aethylalkohol, Glycerin), die höheren Homologen werden bald schwer löslich und unlöslich. Höherwerthige Alkohole (Mannit) lösen sich leicht in Wasser; dagegen sind sie im Gegensatz zu den einwerthigen meist in Aether unlöslich. Aldehyde, Ketone, Säuren verhalten sich den Alkoholen ähnlich. — Die Benzolderivate sind in der Regel in Wasser (und Alkohol) weniger löslich wie die entsprechenden Fettkörper.

In Alkohol lösen sich die meisten organischen Verbindungen, in Aether die grosse Mehrzahl.

Specifisches Gewicht und Molecularvolum.

Die specifischen Gewichte isomerer Verbindungen sind verschieden. Diejenigen der normalen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}, beim Schmelzpunkt bestimmt, nähern sich, mit steigendem Kohlenstoffgehalte wachsend, einer bestimmten Grenze (etwa 0,78), die schon bei $C_{16}H_{34}$ fast erreicht ist (s. Paraffine).

Die specifischen Gewichte der normalen Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} und C_nH_{2n-2} nähern sich (von C_{12} an) gleichfalls, aber abwärts steigend und langsamer, dieser Grenze ($C_{18}H_{36}$ und $C_{18}H_{34}$, spec. Gew. 0,791 und 0,802). Die specifischen Gewichte der einbasischen fetten Säuren, anfangs grösser als 1, sinken wiederum mit wachsendem Kohlenstoffgehalt und nähern sich auch jenem Grenzwerthe, nur in weit langsamerem Maasse als die Kohlenwasserstoffe.

Das Molecularvolum ist der Quotient aus specifischem Gewicht in Moleculargewicht, M/d.

Durch Vergleich der Molecularvolume von Flüssigkeiten unter gleichartigen Verhältnissen, nämlich bei ihren Siedetemperaturen, beob-

achtete *H. Kopp* schon vor längerer Zeit (Ann. 46, 212; 92, 1; 94, 269; 96, 171 etc.) an dem damals vorhandenen Material gewisse, annähernd gültige Gesetzmässigkeiten, die sich in den Satz zusammenfassen liessen, dass das Molecularvolum einer Verbindung gleich der Summe der Atomvolume der einzelnen sie zusammensetzenden Elemente sei. So fand sich in homologen Reihen ein Zuwachs von etwa 22 für jedes CH_2, und in ähnlicher Weise schien es möglich, aus dem Molecularvolum der Verbindungen das Atomvolum der einzelnen sie zusammensetzenden Elemente abzuleiten. Für Kohlenstoff ergab sich dasselbe zu 11, für Wasserstoff zu 5,5. Für die mehrwerthigen Elemente, speciell für Sauerstoff und Stickstoff, berechneten sich aus den verschiedenen Verbindungen derselben verschiedene Werthe, und zwar schienen dieselben von der Art der Bindung dieser Elemente abzuhängen, derart, dass z. B. der doppelt an Kohlenstoff gebundene Sauerstoff mit dem Volum 12,2, der einfach an Kohlenstoff gebundene mit dem Volum 7,8 in die Verbindungen eintrete.

Nach neueren Untersuchungen, welche sich über ein durch neue Entdeckungen beträchtlich vergrössertes Material erstrecken, haben die aufgestellten Gesetzmässigkeiten nur annähernd Gültigkeit. So haben isomere Körper kein gleiches, sondern ein etwas verschiedenes Molecularvolum. Bei ungesättigten Verbindungen scheint jede doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen das Molecularvolum zu erhöhen. Verbindungen mit ringförmiger Kohlenstoffbindung (S. 20) haben ein erheblich geringeres Molecularvolum, als die isomeren Verbindungen mit offener Kette und einer doppelten Kohlenstoffbindung (*Horstmann*, B. 20, 766). Aber selbst bei gleichartiger Bindung der Atome haben isomere Körper verschiedenes Molecularvolum, z. B. Aethylenchlorid und Aethylidenchlorid (*Städel*), deren Molecularvolume sich um 4 Proc. ihres Werthes unterscheiden.

Es geht daraus hervor, dass die Molecularvolume organischer Verbindungen anscheinend von zweierlei Einflüssen bedingt sind: der eine ist „additiver" Natur: die Atomvolume addiren sich entsprechend den von *Kopp* gegebenen Gesetzmässigkeiten, der andere ist „constitutiver" Natur: es wird eine Verschiedenheit der Raumerfüllung durch die Art der chemischen Bindung der verschiedenen Elemente verursacht.

Man vergl. *Thorpe*, Ch. Soc. J. 37 (1880), 141 ff.; *Lossen* und seine Schüler, Ann. 211; 214; 221; 233; 254; *Schiff*, Ann. 220; *Städel*, B. 15, 2559; *Horstmann*, B. 19, 1579; *Kopp*, Ann. 250, 1 und Andere.

Siedepunktsregelmässigkeiten.

1. Bei homologen Verbindungen steigt der Siedepunkt mit wachsendem Moleculargewichte, und zwar bei analoger Constitution für jedes CH_2 um eine anfangs constante (19 bis 20° in der Reihe des Methylalkohols und der Ameisensäure, 30° in

der Reihe der im Kerne methylirten Benzole), später mit steigendem Kohlenstoffgehalte abnehmende Grösse (s. Methanreihe).

2. Die einander entsprechenden normalen Kohlenwasserstoffe der Reihen C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n} und C_nH_{2n-2} haben nahe benachbarte Siedepunkte (z. B. $C_{18}H_{38}$ 181,5°, $C_{18}H_{36}$ 179°, $C_{18}H_{34}$ 184°).

Ueber den Zusammenhang zwischen Siedetemperatur und chemischer Constitution vgl. z. B. B. 23, 1468.

3. Bei isomeren Verbindungen hat in der Fettreihe die normale Verbindung den höchsten Siedepunkt; je mehr die Kohlenstoffkette verzweigt ist, desto niedriger ist der Siedepunkt (siehe Kohlenwasserstoffe C_5H_{12} und Säuren $C_5H_{10}O_2$).

4. Eintritt von Halogen erhöht meist den Siedepunkt beträchtlich, der des ersten Chloratoms z. B. um etwa 60°, jener der folgenden weniger stark (s. z. B. gechlorte Methane oder Essigsäuren).

5. Vergleicht man hydroxylhaltige Verbindungen mit denjenigen Substanzen, von welchen sie sich ableiten, so beobachtet man, dass durch den Eintritt des Hydroxyls eine beträchtliche Erhöhung des Siedepunktes bewirkt wird, und dass eine Fähigkeit der Muttersubstanz, unzersetzt zu destilliren, der hydroxylirten Verbindung häufig fehlt. So ist die Propionsäure flüchtig, aber die Milchsäure (Oxypropionsäure) nicht.

6. Der Siedepunkt der Aether (s. d.) liegt beträchtlich niedriger als derjenige der isomeren Alkohole (Aethyläther, S.-P. 35°, und Butylalkohol, S.-P. 117°), oder selbst als derjenige der correspondirenden Alkohole (Aethylalkohol, S.-P. 78°). Aehnliches zeigt sich für die aus den Alkoholen durch Austausch von Hydroxyl gegen SH oder NH_2 erhaltenen Verbindungen (Mercaptan, $C_2H_5.SH$, S.-P. 36°; Aethylamin, $C_2H_5.NH_2$, S.-P. 18°); ferner für die Glycole und ihre inneren Aether (Glycol, S.-P. 197°, Aethylenoxyd, S.-P. 13°).

7. Aromatische Ortho-Biderivate sind leichter flüchtig, wie die isomeren Para-Derivate u. s. f.

8. Manche Substanzen sind bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt flüchtig, wohl aber, wenn man Luftleere anwendet. Hierdurch werden die Siedepunkte um etwa 100° und mehr herabgedrückt. Ueber die Beziehungen zwischen Siedepunkt und Druckverminderung vgl. z. B. B. 23, 1254; 24, 736.

Ueber Correctur des Siedepunktes s. B. 26, 233 Anm.

Fractionirte Destillation.

Die Trennung von zwei Substanzen, welche ungleiche Siedepunkte besitzen, durch Destillation ist nur dann leicht ausführ-

bar, wenn die Siedepunkte sehr verschieden sind. Liegen sie aber nur wenig, z. B. um 10 bis 30°, aus einander, so ist beim Siedepunkte der niedriger siedenden Flüssigkeit die Dampftension der höher siedenden bereits so beträchtlich, dass dieselbe mit der ersteren theilweise überdestillirt. Daher beobachtet man in solchen Fällen ein continuirliches Steigen des Thermometers ohne Stationärwerden bei bestimmtem Siedepunkte und eine allmälige (nicht sprungweise) Veränderung der Zusammensetzung des Destillates.

Man muss in solchen Fällen „fractionirt" destilliren, d. h. das Destillat nach Maassgabe der Zunahme des Siedepunktes in einzelne, gesondert aufzufangende Fractionen (z. B. von 5 zu 5°) theilen und jede derselben nachher für sich wieder destilliren, indem man das gleiche Verfahren wiederholt und Zusammengehöriges auch wieder in gleicher Fraction sammelt. Dieses Verfahren ist zu wiederholen, bis die mittleren Fractionen durch die Operation sich zerlegt haben in den niedriger und den höher siedenden Bestandtheil, d. h. bis die Trennung der letzteren erreicht ist.

Zur Erleichterung der Operation benutzt man Vorrichtungen, durch welche ein partielles Condensiren des Dampfes bewirkt wird, wobei vorzugsweise der Dampf der höher siedenden Flüssigkeit sich verdichtet (Fractioniraufsätze von *Wurtz*, *Linnemann*, *Glinsky*, *Henninger*, *Le Bel*, *Hempel*, *Warren*). Im Grossen sind auf entsprechendem Principe beruhende Apparate, „Colonnenapparate", „Dephlegmatoren", zur Trennung der Benzolkohlenwasserstoffe und zur Reinigung des Alkohols in Anwendung.

Selbst bei Flüssigkeiten, deren Siedepunkte relativ weit aus einander liegen, können Verhältnisse eintreten, welche eine Trennung durch fractionirte Destillation sehr erschweren oder unmöglich machen. Als Beispiel für letzteren Fall sei erwähnt, dass ein Gemenge von 2 Vol. Wasser und 3 Vol. Amylalkohol (Siedepunkt 135°) constant bei 96°, ein solches von Schwefelkohlenstoff und Wasser bei 43° siedet.

Wenn zwei Substanzen, welche sich nicht mischen oder bei der Mischung ihre Dampfspannungen nicht ändern, zusammen destilliren, so verhalten sich die übergehenden Mengen für jeden Bestandtheil, wie die Producte aus den Dampftensionen bei der Siedetemperatur der Mischung und den Dampfdichten ($G : g = MP : mp$, wobei m das Moleculargewicht, g das Gewicht im Destillate, p die Dampfspannung bei der Siedetemperatur der Mischung für die eine, M, G, P die entsprechenden Grössen für die andere Verbindung ausdrücken). (Gesetz

von *Wanklyn*, bestätigt von *Berthelot* und *Thorpe*.) Da bei Gasen und Dämpfen das Moleculargewicht dem specifischen Gewichte proportional ist, so kann man nach jener Gesetzmässigkeit aus den beobachteten Mengenverhältnissen, in welchen zwei Substanzen überdestilliren, das Moleculargewicht eines Körpers berechnen, wenn das Moleculargewicht des anderen (z. B. Wasser) bekannt ist (*Naumann*).

Schmelzpunktsregelmässigkeiten.

1. In homologen Reihen beobachtet man mehrfach, dass der Schmelzpunkt der auf einander folgenden Glieder derartig abwechselnd steigt und fällt, dass die Glieder der Reihe mit unpaarer Kohlenstoffatomzahl einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzen, als die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Glieder, während die Schmelzpunkte der Verbindungen sowohl mit unpaarer wie mit paarer Kohlenstoffatomzahl, für sich betrachtet, entweder ansteigen (Reihe der Ameisensäure) oder auch zum Theil fallen (Reihe der Bernsteinsäure).

2. Unter den isomeren Biderivaten des Benzols haben die *p*-Verbindungen den höchsten Schmelzpunkt und sind oft fest, während die *m*- und *o*-Verbindungen noch flüssig sind. Die Verlängerung der Seitenketten bewirkt eine Erniedrigung des Schmelzpunktes.

3. Bei Säureestern haben häufig die Methylester einen höheren Schmelzpunkt wie die Aethylester; und diese wieder einen höheren wie die Propylester etc. (z. B. Oxalsäure-methylester fest; -äthylester flüssig).

4. Der Schmelzpunkt eines Gemisches zweier Substanzen ändert sich mit der Zusammensetzung desselben derart, dass bei einer bestimmten Zusammensetzung ein Minimum des Schmelzpunktes erreicht wird, welches niedriger liegt, als der Schmelzpunkt des niedrigst schmelzenden Bestandtheiles.

Als Beispiele seien erwähnt ein Gemisch der Stearin- und Palmitinsäure, welches früher wegen des niedrigen Schmelzpunktes für eine besondere Säure („Margarinsäure") gehalten wurde; oder von *p*- und *m*-Oxybenzoësäure, Sm.-P. 210 und 290°, deren Gemisch (zu gleichen Theilen) bei 143 bis 152° schmilzt.

Schon sehr geringe Beimengungen sind häufig im Stande, den Schmelzpunkt einer Verbindung erheblich herabzudrücken. Die Constanz des Schmelzpunktes einer Substanz bei wiederholtem Umkrystallisiren bietet daher ein werthvolles Kriterium für ihre Reinheit. Ebenso sind zwei Substanzen nur dann identisch, wenn ihr Gemenge gleichen Schmelzpunkt wie jede derselben besitzt.

5. Ueber Schmelzpunktsregelmässigkeiten organischer Verbindungen vgl. z. B. B. **23**, 2239.

Electrisches Verhalten.

Die electrische Leitfähigkeit organischer Säuren in Lösung bei progressiver Verdünnung bietet nach *Ostwald* ein Mittel, die Stärke (Affinitätsgrösse) dieser (wie auch unorganischer) Säuren zu ermitteln. Näheres siehe in *Ostwald's* „Grundriss der allgemeinen Chemie", Leipzig 1890.

Neutralisationswärme.

Der Wärmewerth der Neutralisation organischer Säuren durch Natronlauge in wässeriger Lösung ist für die organischen Carbonsäuren (solche, welche Carboxyl enthalten), sofern ihre Salze durch Wasser nicht zersetzt werden, ein annähernd gleicher (in der Regel etwas grösser als 12 000 cal.). Phenole geben einen nur etwa halb so grossen Wärmewerth, während letzterer für gewöhnliche Alkohole unter denselben Bedingungen nur verschwindend klein ist. Diese Verhältnisse können benutzt werden zur Erkennung der Function des Hydroxyls in einer zu untersuchenden Verbindung. Der Eintritt negativer Radicale (wie NO_2) in ein Phenol, durch welche es zu einer wirklichen Säure wird, ist auch von einer Erhöhung der Neutralisationswärme begleitet (*Berthelot*).

Verbrennungswärme und Bildungswärme.

Beim Vergleiche der Verbrennungswärmen, auf je ein Molecül Substanz bezogen, beobachtet man gleichfalls gewisse Regelmässigkeiten. So z. B. steigt die Molecularverbrennungswärme in den meisten homologen Reihen für jedes Kohlenstoffatom um 150 000 bis 160 000 cal.

Bei isomeren Verbindungen ist die Verbrennungswärme gleich, wenn ihre chemische Natur eine gleichartige ist, z. B. bei Essigsäuremethylester und Ameisensäureäthylester; hingegen verschieden, wenn die Constitution verschieden ist; z. B. ist die des Allylalkohols grösser, als die des Acetons, die des Dipropargyls beträchtlich höher, als die des Benzols; vgl. z. B. B. **24**, 650.

Aus der Verbrennungswärme berechnet sich die Bildungswärme einer Substanz. Dieselbe scheint mit der Constitution in nahem Zusammenhange zu stehen, doch sind die bezüglichen Gesetzmässigkeiten bisher noch nicht klar gestellt. Vergl. *Thomsen*, Thermochemische Untersuchungen, Bd. 4, Leipzig, und *Brühl*, J. pr. Ch. **35**, 181, 209.

Optisches Verhalten.

I. Brechungsvermögen.

Als *Molecularrefraction* bezeichnet man den Ausdruck $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{P}{d}$ (n = Brechungsindex, P = Moleculargewicht, d = Dichte), welcher von der Temperatur nahezu unabhängig ist. Dieser Werth verändert

sich bei gleichartigen Zusammensetzungsdifferenzen um annähernd gleich grosse Beträge. Er ist fast gleich bei stellungsisomeren Körpern, wie Propyl- und Isopropylalkohol, ungleich bei sättigungsisomeren, wie Aceton und Allylalkohol. Die Molecularrefraction einer Verbindung ist annähernd gleich der Summe der elementaren Atomrefractionen. Die einwerthigen Elemente besitzen constante Atomrefractionen, bei den mehrwerthigen, wie Kohlenstoff oder Sauerstoff, hängt die Atomrefraction von der Bindungsweise ab und wird durch sogenannte doppelte oder dreifache Bindung (s. d.) um fast constante Beträge erhöht. Hierdurch ist es möglich, aus der gemessenen Molecularrefraction einer Verbindung auf ihre Constitution zu schliessen. Man erfährt z. B. auf diesem Wege mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit, ob in einem ungesättigten Körper, C_xH_{2y}, doppelte oder ringförmige Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen vorkommen und wie viele jeder Art. (*Brühl*, Ann. **200**, 139; **203**, 1, 255, 363; **211**, 121, 371; **235**, 1; Z. physic. Chem. **1**, 307; **7**, 1, 140; B. **24**, 1815.)

II. Verhalten gegen polarisirtes Licht (Circularpolarisation).

(Vgl. *Pasteur*, Bull. Soc. Chim. 1860; *Landolt*, „Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen", Braunschweig, Vieweg.)

Viele organische Verbindungen drehen die Polarisationsebene des Lichtes, sie sind „*optisch activ*"; einzelne nur in krystallisirtem Zustande, nicht in amorphem (gelöstem oder geschmolzenem), weshalb diese Fähigkeit nur durch ihre krystallinische Structur bedingt ist (z. B. Benzil, $C_{14}H_{10}O_2$); einer (Strychninsulfat) in krystallisirter und amorpher, die meisten aber nur in amorpher (flüssiger resp. gelöster) Form (Weinsäure, Rohrzucker etc.). Terpentinöl und Campher behalten diese Fähigkeit auch im Gaszustande; sie ist folglich bei ihnen wie bei den Flüssigkeiten auf die Anordnung der Atome, nicht auf die der Molecüle zurückzuführen.

Die Drehung der Polarisationsebene ist 1) proportional der durchlaufenen Schicht l und 2) dem Procentgehalt p der Lösung. Reducirt man den beobachteten Ablenkungswinkel α auf die Länge eines Decimeters durchlaufener Schicht und auf ein Gramm activer Substanz in 1 ccm Lösung ($= p/_{100} \,.\, d$, wobei $d =$ specifisches Gewicht der Lösung), so erhält man das „specifische Drehungsvermögen" der Substanz:

$$[\alpha] = \frac{100 \,.\, \alpha}{l \,.\, p \,.\, d}.$$

Dieses specifische Drehungsvermögen ist für jede Substanz in einer Lösung von gegebenem Lösungsmittel, Gehalt und Wärmegrad constant und charakteristisch, nach rechts (+) oder links (—) gerichtet. Es nimmt mit steigender Temperatur in der Regel ab, mit wachsender Verdünnung zu. Ferner ist es unter anderem auch von der Art des Lösungsmittels abhängig.

So drehen Asparagin und Asparaginsäure in alkalischer Lösung nach links, in saurer nach rechts. Rechtsweinsäure dreht mit zunehmender Concentration der Lösung stets weniger nach rechts, und bei 100 Proc., d. h. in geschmolzener Form, zeigt sie Linksdrehung.

Durch rechnungsmässige Eliminirung des Einflusses des Lösungsmittels (*Landolt*) gelangt man zur „wahren specifischen Rotation". Diese wird meist für gelbes Natriumlicht (*Fraunhofer*'sche D-linie) angegeben und als $[\alpha]_D$ bezeichnet.

Die Erscheinungen in optischer Beziehung erleiden zuweilen eine Complication durch Auftreten der sog. „Mehrdrehung" oder „Wenigerdrehung" („Birotation", besser „Multirotation"). Siehe Traubenzucker und Milchzucker.

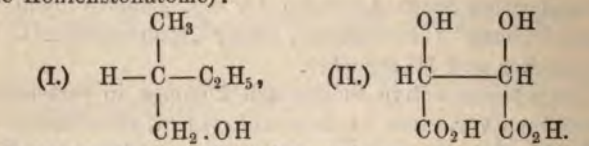
Viele optisch active Substanzen kommen in verschiedenen Modificationen vor, einer rechtsdrehenden, einer ebenso stark linksdrehenden und einer inactiven, welche durch Vereinigung gleicher Mengen der „optischen Antipoden" entsteht und in diese spaltbar ist (sogen. „racemische Form"). Gewisse active Substanzen, z. B. die Weinsäure (s. d.), existiren überdies in einer nicht spaltbaren inactiven Form. Bei der synthetischen Darstellung optisch activer Substanzen werden meist die racemischen Formen erhalten (Ausnahmen A. 270, 69; B. 29, 133), deren Spaltung dann in vielen Fällen verwirklicht worden ist.

Racemische Säuren können oft auf Grund der verschiedenen Löslichkeit, welche die Salze ihrer Componenten mit activen Basen (Strychnin, Cinchonin) besitzen, durch fractionirte Krystallisation dieser Salze gespalten werden; racemische Basen analog durch ihre Salze mit activen Säuren (Weinsäure). Auch andere Salze ermöglichen zuweilen die Zerlegung, so z. B. wird die Traubensäure durch Krystallisation des $Na\text{-}NH_4$-Salzes in Rechts- und Linksweinsäure zerlegt (*Pasteur* 1848). Häufig führt Aussaat gewisser Pilze (zumal Penicillium glaucum oder Schizomyceten) zum Ziel, wobei durch ausschliessliche oder vorwiegende Assimilation beziehungsweise Zerstörung der einen optischen Modification die Isolirung der anderen erreicht wird. In einigen

Fällen krystallisiren aus wässerigen Lösungen racemischer Modificationen die beiden activen Componenten auch direct getrennt aus (vgl. a. B. 28, 3000).

Die optisch activen Modificationen, welche auch in chemischer Hinsicht kleine Verschiedenheiten zeigen können, lassen sich gewöhnlich durch Erhitzen mit Wasser, mit Chinolin oder Pyridin auf 140 bis 170° in einander sowie theilweise auch in die inactiven Formen überführen.

Nach *Le Bel* und *van't Hoff* ist die optische Activität durch die Anwesenheit eines oder mehrerer „**asymmetrischen Kohlenstoffatome**“, S. 22, bedingt, d. h. also solcher, welche mit ihren vier Affinitäten vier verschiedene Elemente oder Gruppen gebunden halten, wie z. B. activer Amylalkohol (I.) und Weinsäure (II.) (ersterer enthält ein, letztere zwei solche asymmetrische Kohlenstoffatome):



Es ist bereits auf S. 23 besprochen worden, wie das Vorhandensein von asymmetrischen Kohlenstoffatomen zur Erklärung solcher optisch verschiedenen Modificationen führt. Sei die in den Tetraëderzeichnungen auf S. 22 mit *A* bezeichnete Ecke die mit Wasserstoff besetzte, während *B*, *C* und *D* der Reihe nach die Gruppen CH_3, C_3H_7 und OH bedeuten, so sieht man leicht ein, dass, wenn die Aufeinanderfolge dieser Gruppen im Sinne des Zeigers einer Uhr etwa die Ursache der Rechtsdrehung ist, die entgegengesetzte Reihenfolge eine gleich starke Linksdrehung bewirken muss.

Thatsächlich enthalten alle optisch activen Substanzen asymmetrische Kohlenstoffatome (oder ebensolche Stickstoffatome, B. 24, R. 441).

Umgekehrt sind durchaus nicht alle Verbindungen optisch activ, welche asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, erstens darum, weil die Activität überhaupt von der Natur der Gruppen *B*, *C*, *D*, S. 22, bedingt sein kann, und zweitens, weil im Allgemeinen in einer Verbindung, falls ihre Molecüle activ sind, ebenso viele rechts- wie linksdrehende Molecüle vorhanden sein werden, deren Wirkung sich aufheben wird. Ueber Erklärung der optischen Activität s. auch B. 24, 101.

Weiteres siehe bei „Weinsäure“ und „Kohlenhydrate“.

SPECIELLER THEIL.

1. Classe: Methanderivate.

I. Kohlenwasserstoffe.

A. Gesättigte oder Grenzkohlenwasserstoffe C_nH_{2n+2}

Uebersicht:

		Sm.-P.	S.-P.			Sm.-P.	S.-P.
CH_4	Methan . .	—186°	—164°	$C_{16}H_{34}$	Hexadecan	+ 18°	288°
C_2H_6	Aethan . .		— 93°	$C_{17}H_{36}$	Heptadecan	+ 23°	303°
C_3H_8	Propan . .		— 45°	$C_{18}H_{38}$	Octadecan .	+ 28°	317°
	Butane:			$C_{19}H_{40}$	Nonadecan	+ 32°	330°
C_4H_{10}	1. Normalb.		+ 1°	$C_{20}H_{42}$	Eicosan . .	+ 37°	{205°†)
	2. Isobutan		— 17°	$C_{21}H_{44}$	Heneicosan	+ 40°	{215°
	Pentane:			$C_{22}H_{46}$	Docosan . .	+ 44°	{225°
C_5H_{12}	1. Normalp.		+ 38°	$C_{23}H_{48}$	Tricosan .	+ 48°	{234°
	2. Isopentan		+ 30°	$C_{24}H_{50}$	Tetracosan	51°	{243°
	3. Tertiärp.	— 20°	+ 9°	—	—	—	—
C_6H_{14}	Hexane . .		69°*)	$C_{27}H_{56}$	Heptacosan	60°	{270°
C_7H_{16}	Heptane . .		98°	—	—	—	—
C_8H_{18}	Octane . . .		124°	$C_{31}H_{64}$	Hentria-contan .	68°	{302°
C_9H_{20}	Nonane . .	— 51°	150°				
$C_{10}H_{22}$	Decane . .	— 32°	173°	$C_{32}H_{66}$	Dicetyl . .	70°	{310°
$C_{11}H_{24}$	Undecan . .	— 26°	195°	—	—	—	—
$C_{12}H_{26}$	Dodecan . .	— 12°	214°	$C_{35}H_{72}$	Pentatria-contan .	75°	{331°
$C_{13}H_{28}$	Tridecan . .	— 6°	234°				
$C_{14}H_{30}$	Tetradecan .	+ 5°	253°	—	—	—	—
$C_{15}H_{32}$	Pentadecan .	+ 10°	271°	$C_{60}H_{122}$	Hexacontan	101°	—

*) Alle beigefügten Zahlenangaben von Hexan an beziehen sich auf die normalen (s. u.) Kohlenwasserstoffe.

†) { bedeutet Siedepunkt unter 15 mm Druck.

Die Anfangsglieder der Reihe bis etwa zu jenen mit vier Kohlenstoffatomen sind Gase, die sich mit zunehmender Kohlenstoffatomzahl stets leichter condensiren lassen. Die folgenden Glieder sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; ihr Siedepunkt steigt mit wachsender Kohlenstoffatomzahl. Die höheren Homologen sind von etwa $C_{16}H_{34}$ (Sm.-P. + 18°) an bei gewöhnlicher Temperatur fest; sie sieden schliesslich nur noch im luftverdünnten Raume unzersetzt und bei sehr hoher Temperatur, während sich der Schmelzpunkt langsam bis auf schliesslich etwa 100° erhöht. In Wasser sind die Methanhomologen fast oder ganz unlöslich; in Alkohol sind die gasförmigen ein wenig, die flüssigen leicht, die festen allmälig immer schwerer löslich. Ihre specifischen Gewichte beim Schmelzpunkte steigen bei wachsender Kohlenstoffatomzahl von 0,4 an aufwärts und nähern sich einem Grenzwerthe von etwa 0,78. Derselbe ist von $C_{11}H_{24}$ an schon fast erreicht, so dass für die höheren Glieder das Gesetz gilt: Die Molecularvolumina sind proportional den Moleculargewichten (*Krafft*).

Sie sind in keiner Weise fähig, Wasserstoff oder Halogen zu binden (s. S. 28); Brom oder Schwefelsäure absorbiren sie nicht. Man bezeichnet sie daher als gesättigte Kohlenwasserstoffe oder Grenzkohlenwasserstoffe. Auch rauchende Salpetersäure wirkt nur wenig oder gar nicht auf sie ein; z. B. wird Methan selbst bei 150° von einem Gemisch rauchender Schwefelsäure und Salpetersäure nicht angegriffen. Gegen Chromsäure oder Kaliumpermanganat sind sie in der Kälte gleichfalls sehr indifferent; eine eventuell eintretende Oxydation führt meist direct zu Kohlensäure. Den ursprünglich nur auf die festen Kohlenwasserstoffe (aus Braunkohlen etc.) bezüglichen Namen Paraffine (von *parum affinis*) hat man daher auf die ganze homologe Reihe ausgedehnt.

Durch Halogene (Chlor, Brom) tritt Substitution ein; der ersetzte Wasserstoff verbindet sich dabei mit einer dem eingetretenen Halogen gleichen Menge desselben zu Halogenwasserstoff (siehe Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe):

$$CH_3\boxed{H} + \boxed{Cl}Cl = CH_3Cl + HCl.$$

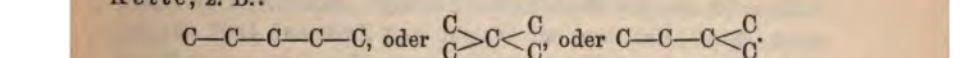
Der **Procentgehalt** dieser Kohlenwasserstoffe nähert sich mit wachsendem Kohlenstoff einer bestimmten Grenze, und zwar

derjenigen der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, $= CH_2$, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Proc.	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_6H_{14}	$C_{16}H_{34}$	$C_{22}H_{46}$	$C_{24}H_{50}$	$C_{35}H_{72}$	Grenzwerth C_nH_{2n}
C	75,00	80,00	81,82	83,72	84,60	85,16	85,21	85,36	85,71
H	25,00	20,00	18,18	16,28	15,40	14,84	14,79	14,64	14,29

Es ist daher nicht möglich, zwei einander nahestehende höhere Homologe (z. B. C_{22} und C_{24}) durch die Elementaranalyse zu unterscheiden; die Bildungsweisen aus Körpern von bekannter Kohlenstoffatomzahl und die Schmelzpunkte sind hier allein noch maassgebend.

Isomerien. Für die Formeln CH_4, C_2H_6, C_3H_8 ist jedesmal nur ein Repräsentant bekannt; für die Formel C_4H_{10} sind jedoch zwei, für C_5H_{12} drei, für C_6H_{14} bereits fünf Isomere vorhanden, und auch die meisten höheren Kohlenwasserstoffe existiren in verschiedenen isomeren Formen. Man schliesst hieraus, dass die Kohlenstoffatome in diesen verschiedenen Isomeren in verschiedener Weise gebunden sind, in den einen ohne Verzweigung in einer Reihe an einander, wie die Glieder einer Kette[1]), in den anderen unter Bildung einer verzweigten Kette, z. B.:



Erstere Kohlenwasserstoffe, mit unverzweigter Kette, nennt man normale Kohlenwasserstoffe, die letzteren Iso-Kohlenwasserstoffe (Weiteres s. S. 48).

Die Principien der Ermittelung solcher Constitutionsformeln werden bei Butan und Pentan dargelegt werden.

Nur solche Homologe sind vergleichbar, deren Constitution eine gleichartige ist, so speciell die normalen Kohlenwasserstoffe.

Vorkommen. Die Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe kommen in der Natur häufig vor. So findet sich das Methan in gasförmigen Exhalationen als Naturgas, insbesondere, fast rein, als gasförmiger Begleiter des Petroleums, ferner als Gruben-

[1]) Natürlich nicht in dem Sinne, dass sie räumlich geradlinig an einander gereiht wären (s. S. 17).

gas und als Sumpfgas. Die nächst höheren Homologen sind in dem Petroleum aufgelöst enthalten, welches auch eine reichliche Menge der höheren Kohlenwasserstoffe enthält; feste Kohlenwasserstoffe kommen auch als Ozokerit (Erdwachs) vor. Durch fractionirte Destillation hat man aus dem Petroleum eine grosse Anzahl von hierhin gehörigen Verbindungen abgeschieden. Heptan und Hexadecan finden sich auch im Pflanzenreiche.

Bildungsweisen. A. *Bei der Destillation von Braunkohlen*, von Boghead-, Cannelkohle, von Holz, bituminösen Schiefern, auch von Steinkohlen (aber in weit geringerer Menge) entstehen sowohl gasförmige, als auch flüssige und feste Glieder dieser Reihe. — Desgleichen erhält man Paraffine beim Auflösen von Kohlenstoffeisen in Säuren, und beim Erhitzen von Holz, Steinkohle, Holzkohle (nicht Graphit) mit Jodwasserstoff.

Ein Paraffingemisch, welches dem Petroleum in seiner Zusammensetzung sehr ähnlich ist, entsteht durch Zersetzung von *Fetten* (Fischthran) durch Hitze unter Druck (*C. Engler*, B. **21**, 1816; **26**, 1449).

B. *Aus Substanzen mit gleichem Kohlenstoffatomgehalt*:

1. Aus den *Halogenalkylen*[1]) $C_nH_{2n+1}X$, überhaupt aus Substitutionsproducten der Kohlenwasserstoffe, durch Austausch des Halogens gegen Wasserstoff (Rückwärtssubstitution). Solche ist zu bewirken durch Natriumamalgam (oder Natrium in absolut-alkoholischer Lösung), durch Zink und Salzsäure; durch Erhitzen mit Wasser und Zink auf 160° (*Frankland*); ferner durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (welche energisch reducirend wirkt; besonders bei Zusatz rothen Phosphors); u. s. f.:

$$C_2H_5\boxed{J + H}H = C_2H_6 + HJ;$$

$$CH_3\boxed{J + H}OH + Zn = CH_4 + Zn(OH)J \text{ (bas. Jodzink)};$$

$$C_2H_5\boxed{J + H}J = C_2H_6 + J_2.$$

Auch Erhitzen mit Aluminiumchlorid unter Druck wirkt analog.

2. Aus den einwerthigen *Alkoholen*, $C_nH_{2n+1}\cdot OH$: a) indem man dieselben zunächst (z. B. durch Halogenwasserstoff) in die entsprechenden Halogenalkylverbindungen überführt, die dann nach 1. in Paraffine verwandelt werden.

[1]) Vgl. S. 66 ff.

Die höheren normalen Paraffine hat *Krafft* aus diesen Halogenalkylverbindungen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff und Erhitzen des gebildeten C_nH_{2n} mit HJ (nach 5) gewonnen (B. 16, 1714).

b) Indem man sie direct mit Jodwasserstoff erhitzt:

$$C_2H_5OH + 2JH = C_2H_5J + H_2O + HJ = C_2H_6 + H_2O + J_2.$$

Auch aus mehrwerthigen Alkoholen, z. B. *Glycerin*, entstehen durch hohes Erhitzen mit Jodwasserstoff Paraffine.

3. Aus sauerstoffreicheren Verbindungen: *Aldehyden*, *Ketonen*, *Säuren* durch Erhitzen mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf hohe Temperatur (z. B. 280°). Oft wandelt man dieselben vorher durch Phosphorpentachlorid in die entsprechenden Chlorverbindungen um.

4. Durch Zersetzung der *Zinkalkyle* mit Wasser. So z. B. liefert das Zinkäthyl Aethan (*Frankland*):

$$Zn\begin{matrix}<C_2H_5\\<C_2H_5\end{matrix} + \begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\begin{matrix}H\\H\end{matrix} = Zn(OH)_2 + 2C_2H_6.$$

5. Aus *wasserstoffärmeren* (ungesättigten) *Kohlenwasserstoffen* (s. diese) durch Addition von nascirendem Wasserstoff (Aethan aus Aethylen oder Acetylen und Wasserstoff, auch durch Vermittelung von Platinschwarz oder durch Erhitzen des Gasgemisches auf 400 bis 500°). Auch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (s. o. 2ᵇ), oder Addition von Halogen oder Halogenwasserstoff und Austausch des Halogens gegen Wasserstoff nach 1. führt zum Ziel:

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6;\ C_5H_{10} + 2HJ = C_5H_{12} + 2J;\ \text{oder}$$
$$C_2H_4 + HBr = C_2H_5Br;\ C_2H_5Br + 2H = C_2H_6 + HBr.$$

C. *Aus Säuren von höherem Kohlenstoffgehalt*

durch Kohlensäureabspaltung. So entsteht aus Essigsäure, $CH_3.CO_2H$, beim Erhitzen mit Natronkalk Methan:

$$CH_3.\begin{matrix}CO_2Na\\H\end{matrix}\begin{matrix}+\\ \end{matrix}\begin{matrix}ONa\\ \end{matrix} = CH_4 + Na_2CO_3.$$

Die Kohlensäureabspaltung erfolgt bei den höhermolecularen Säuren zweckmässig durch Erhitzen mit Natriumalkoholat.

D. *Durch Vereinigung zweier Radicale von geringerem Kohlenstoffgehalt*:

1. Durch Einwirkung von Natrium auf *Jodalkyl* (Halogenalkyl) in ätherischer Lösung (*Wurtz*; s. S. 17), oder durch Erhitzen mit Zink in geschlossener Röhre (*Frankland*):

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\Big|\begin{matrix} J \\ J \end{matrix} + \begin{matrix} Na \\ Na \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2\,NaJ.$$

Hiernach lassen sich auch zwei verschiedene Alkyle vereinigen; z. B. giebt $C_2H_5J + C_4H_9J : C_2H_5 . C_4H_9 = C_6H_{14}$, Aethylbutyl (*Wurtz*, „gemischte Radicale").

2. Durch Einwirkung von *Halogenalkyl* auf *Zinkalkyl*:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\Big|\begin{matrix} J \\ J \end{matrix} + Zn < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} = ZnJ_2 + \frac{CH_3 . CH_3}{CH_3 . CH_3}.$$

Auch hiernach können ungleiche Alkyle vereinigt werden.

3. Durch *Electrolyse* von Essigsäure entsteht Aethan (*Kolbe* 1848):

$$\begin{matrix} CH_3-CO_2H \\ CH_3-CO_2H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2\,CO_2 + H_2.$$

Der Wasserstoff geht hierbei an den negativen, der Kohlenwasserstoff und das Kohlendioxyd an den positiven Pol.

Methan, CH_4 (*Volta* 1778). *Vorkommen.* Als Exhalation an der Erdoberfläche: zumal in der Umgebung des Kaspischen Meeres bei Baku (die „heiligen Feuer" von Baku), auf der Halbinsel Apscheron (beim Tatarendorfe Balachana zum Heizen benutzt); in Nordamerika (z. B. befinden sich bei Pittsburg grosse Quellen fast chemisch reinen Methans, wie die Burnsquelle, s. a. Aethan); ferner in Italien; bei Glasgow; in den Exhalationen von Schlammvulcanen, z. B. bei Bulganak in der Krim (*Bunsen*) u. s. f.

Als Grubengas: in den Bergwerken, wo es die schlagenden Wetter verursacht.

Als Sumpfgas: bei der Fäulniss organischer Substanzen unter Wasser (neben CO_2 und N); speciell z. B. bei der Gährung der Cellulose durch Flussschlamm, welche Gährung durch Schizomyceten (Spaltpilze) verursacht wird.

Methan findet sich ferner z. B. in Hohlräumen von Steinsalzkrystallen (Knistersalz von Wieliczka) und in den Darmgasen des Menschen (bei Hülsenfruchtnahrung bis zu 57 Proc. CH_4).

Das durch trockene Destillation von Steinkohlen gewonnene Leuchtgas enthält ungefähr 40 Proc. Methan.

Bildungsweisen. 1. Indirect entsteht Methan aus Kohlenstoff und Wasserstoff synthetisch durch Vereinigung der-

selben im electrischen Flammenbogen zu Acetylen (s. d.), Umwandlung desselben in Aethan und des lezteren durch Glühhitze in Methan: $C_2H_2 + 4H = C_2H_6$; $C_2H_6 = CH_4 + C + H_2$ (*Berthelot*).

2. Aus Kohlenoxyd und Wasserstoff unter dem Einfluss der Electricität ($CO + 6H = CH_4 + H_2O$).

3. Beim Ueberleiten von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Kupfer ($CS_2 + 2H_2S + 8Cu = CH_4 + 4Cu_2S$), oder beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Phosphoniumjodid.

4. *Darstellung* aus Essigsäure (*Bunsen*): Man erhitzt Natriumacetat mit Baryt, minder gut mit Natronkalk (vergl. Bildungsweise C., S. 45). Nebenher entsteht etwas Aethylen, C_2H_4, und freier Wasserstoff (bis 8 Proc.). Auch durch einen Gährungsprocess kann Essigsäure Methan liefern (B. **21**, Ref. 62).

5. Chemisch rein erhält man Methan aus Zinkmethyl und Wasser; ferner (nach Bildungsweise B. 1.) aus Jodmethyl, CH_3J, durch Reduction, z. B. mit Zink in alkoholischer Lösung bei Gegenwart präcipitirten Kupfers („Kupferzinkpaar", *Gladstone-Tribe*[1]); auch aus Chloroform, $CHCl_3$, oder Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4, durch Rückwärtssubstitution.

Eigenschaften. Gas, specif. Gew. 0,559 $\left(= \frac{16}{28{,}87}\right.$, S. 10$\left.\right)$, condensirbar bei — 82° unter 55 Atmosphären. Siedet bei — 164°, erstarrt bei —186°. Absorptionscoëfficient in kaltem Wasser etwa 0,05; in kaltem Alkohol 0,5. Brennt mit blasser, nur schwach leuchtender Flamme. Wird durch den electrischen Funken in Kohlenstoff und Wasserstoff zerlegt. Beim Durchleiten durch glühende Röhren zerfällt es zum grossen Theil in seine Elemente; ferner entstehen C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2, und in geringen Mengen Benzol, C_6H_6, Naphtalin, $C_{10}H_8$, und andere Producte. Die erstgenannten Kohlenwasserstoffe verhalten sich ganz ähnlich.

Aethan, C_2H_6. *Vorkommen*: im Rohpetroleum. Bildet z. B. den Delamater-Gasbrunnen bei Pittsburg (Nordamerika) und wird dort technisch verwendet.

Darstellung. Durch Electrolyse der Essigsäure (*Kolbe* 1848); daher früher „Methyl" genannt; ferner aus Aethyljodid, Alkohol

[1]) Letzteres ist ein mit auf nassem Wege (aus Kupfersulfat) niedergeschlagenem Kupfer bedecktes Zink besonderer Zubereitung, welches weit energischer als Zink allein wirkt (B. **17**, Ref. 520).

und Zinkstaub, oder aus Zinkäthyl (*Frankland*), hiernach früher „Aethylwasserstoff" genannt. Die früher von *Frankland* und *Kolbe* angenommene Verschiedenheit von Methyl und Aethylwasserstoff wurde 1863 von *Schorlemmer* durch Ueberführung mittelst Chlor in Chloräthyl, C_2H_5Cl, widerlegt, welches aus beiden in ganz gleicher Weise entsteht.

Eigenschaften. Gas, condensirbar bei 4° unter 46 Atmosphären Druck; löst sich in Wasser und Alkohol etwas mehr als Methan. Brennt mit wenig leuchtender Flamme.

Propan, C_3H_8, *Vorkommen*: im Rohpetroleum. *Darstellung*: aus Aceton oder Glycerin durch Jodwasserstoff (*Berthelot*):

$$\underset{\text{Aceton}}{C_3H_6O} + 4H = C_3H_8 + H_2O; \quad \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_8O_3} + 6H = C_3H_8 + 3H_2O;$$

oder aus Isopropyljodid, C_3H_7J, mittelst Zink und Salzsäure.

Eigenschaften: Gas, S.-P. — 38°. Aehnlich Aethan.

Butane, C_4H_{10}. Es existiren zwei isomere Butane; das normale Butan hat das specif. Gewicht 0,60 (0°) und wird bei + 1°, das Isobutan bei — 17° flüssig.

Das **normale Butan**, welches auch im Petroleum enthalten ist, ist aus Aethyljodid, C_2H_5J, durch Natriumamalgam oder Zink (*Frankland* 1849) darstellbar:

$$CH_3{-}CH_2J + CH_3{-}CH_2J + 2Na = CH_3{-}CH_2.CH_2{-}CH_3 + 2NaJ.$$

Das **Isobutan** entsteht aus Isobutyljodid, C_4H_9J (*Wurtz*), nach Bildungsweise B. 1., ferner aus tertiärem Butyljodid (s. d.) durch Einwirkung von Zink und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur (*Butlerow*).

Isomerie, Nomenclatur, Constitution.

Die eben besprochene Bildungsweise des normalen Butans aus Aethyljodid und Natrium etc. zeigt, dass es aus zwei an einander gebundenen Aethylgruppen ($CH_3{-}CH_2$)— besteht („Diäthyl") und daher die Constitution

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3$$

besitzt, dass also seine Kohlenstoffatome wie die Glieder einer Kette, in unverzweigter Reihe, an einander gebunden sind.

Seine Isomerie mit dem Isobutan erklärt sich alsdann durch die Annahme, dass im Isobutan die Kohlenstoffatome nicht in einer unverzweigten Reihe, sondern „verzweigt" an einander gebunden sind, nach der Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH{-}CH_3, = CH(CH_3)_3, \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

welcher der Name Trimethylmethan (s. u.) entspricht. Der Beweis hierfür beruht z. B. auf dem Nachweis der Constitution des tertiären Butyljodides, C_4H_9J (s. d. sowie S. 51).

Diese zwei Butane sind die einzigen nach der Theorie möglichen Kohlenwasserstoffe C_4H_{10}.

Die Kohlenwasserstoffe mit in unverzweigter Reihe fortlaufender Kohlenstoffatomkette nennt man **normale** (S. 43). Sie werden im Folgenden oft abgekürzt als „N.-" -Kohlenwasserstoffe bezeichnet.

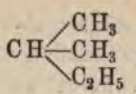
Alle auf die Butane folgenden Kohlenwasserstoffe können der Theorie nach in verschiedenen isomeren Modificationen existiren. So verlangt die Theorie die Möglichkeit der Existenz dreier Pentane, während thatsächlich drei bekannt sind. Von Kohlenwasserstoffen mit sechs Kohlenstoffatomen sind fünf Isomere möglich und fünf bekannt. Von den neun möglichen Heptanen, C_7H_{16}, sind bereits fünf als existirend nachgewiesen etc.

Die Anzahl der theoretisch möglichen Isomeren steigt bei wachsendem Kohlenstoffatomgehalt sehr schnell, so dass nach *Cayley* 802 isomere Kohlenwasserstoffe $C_{13}H_{28}$ möglich sind.

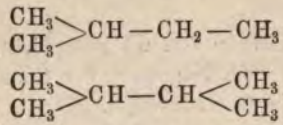
Unter diesen Isomeren kann stets nur eines normal sein, so dass darin die beiden endständigen Kohlenstoffatome mit je drei Wasserstoffatomen, alle mittelständigen mit je zwei Wasserstoffatomen verbunden sind, entsprechend der Formel:

$$CH_3{-}(CH_2)_n{-}CH_3.$$

Eine bequeme *Nomenclatur* der complicirteren Paraffine ergiebt sich durch Zurückführung derselben auf Methan, wobei man dasjenige Kohlenstoffatom, an welchem die Verzweigung der Kette eingetreten ist, als ursprünglich von CH_4 herrührend betrachtet, und in letzterem die Wasserstoffatome ganz oder theilweise durch Kohlenwasserstoffreste ersetzt denkt, z. B.:


gleich „Dimethyläthylmethan“.

Auch bezieht man sich häufig auf die Namen von bekannteren Resten niedrigerer Kohlenwasserstoffe (Alkyle). So nennt man z. B. die Atomgruppe $(CH_3)_2CH$- „Isopropyl“ (s. Isopropylalkohol); folglich die Verbindungen:



Als „*o. N.*“ (S. 27) wird bei normalen Kohlenwasserstoffen der bisherige beibehalten. Bei Kohlenwasserstoffen mit verzweigter Kette ist die längste normale Kette Namen gebend, die Abzweigungen werden als Substituenten betrachtet und der Ort der Substitution, wenn nöthig, durch fortlaufende Numerirung der Atome der Kohlenstoffkette angezeigt. (Hierbei erhält Nummer 1 das Kohlenstoffatom, welches der Verzweigung bezw. der kürzeren Abzweigung am nächsten ist. Die Ziffer steht hinter dem Namen des Substituenten.) Trimethylmethan heisst demnach: Methylpropan; Dimethyläthylmethan: Methylbutan; Triäthylmethan: Aethyl-3-pentan.

Schorlemmer unterscheidet folgende vier Classen:

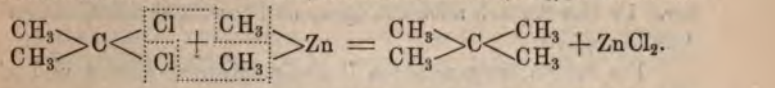
1. Normale Paraffine.
2. Isoparaffine, bei denen man eine einmalige Verzweigung im Molecül annimmt.
3. Mesoparaffine, mit mehreren solchen Verzweigungen.
4. Neoparaffine, in welchen ein Kohlenstoffatom vier andere gebunden enthält.

Die Siedepunkte der normalen Kohlenwasserstoffe liegen stets höher als die der Isomeren, und zwar wird der Siedepunkt bei zunehmender Verzweigung der Kohlenstoffatomkette, d. h. bei Anhäufung von Methylgruppen im Molecül, stets niedriger.

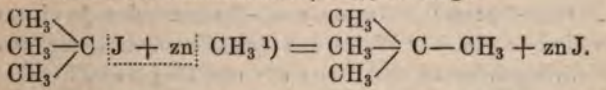
Die *Constitution* der höheren Paraffine ist meist erst mit Sicherheit zu erschliessen aus ihrem synthetischen Aufbau (Normal-Butan, -Hexan), oder aus ihrem chemischen Zusammenhange mit sauerstoffhaltigen Abkömmlingen, deren Constitution bekannt ist, zumal mit den Ketonen und Säuren (siehe Ketone).

Wird z. B. aus dem Aceton, für welches die Constitution $CH_3—CO—CH_3$ bewiesen werden wird, durch Phosphorpentachlorid der Körper $CH_3—CCl_2—CH_3$ (Acetonchlorid) dargestellt,

und dieser mit Zinkmethyl behandelt, so wird der entstehende Kohlenwasserstoff, ein Pentan, die Constitution $(CH_3)_4C$ besitzen:



Derselbe Kohlenwasserstoff, Tetramethylmethan, entsteht nun auch aus Tertiärbutyljodid (S. 74) und Zinkmethyl (*Lwow*), woraus für ersteres die Constitution $(CH_3)_3CJ$ folgt:



Dieselbe Constitutionsformel für tertiäres Butyljodid ergiebt sich auch beispielsweise aus derjenigen des tertiären Butylalkohols (s. diesen).

Da nun genanntes Tertiärbutyljodid durch nascirenden Wasserstoff in Isobutan übergeht, so ist damit auch die Constitution des letzteren als $(CH_3)_3CH$ nachgewiesen.

Pentane. Nach der Theorie und in Wirklichkeit existiren drei isomere Pentane (s. Tabelle):

1) **Normales Pentan**, $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$;

2) **Isopentan** (Methyl.2.butan), $(CH_3)_2{=}CH-CH_2-CH_3$ („Aethylisopropyl", aus Isoamyljodid);

3) **Tetramethylmethan** (Dimethyl.2.propan), $C(CH_3)_4$.

Die beiden ersten sind im Petroleum enthalten.

Die wenig über 0° siedenden Petroleumdestillate werden unter den Namen Rhigolen und Cymogen als Anästhetica und zur Eisbereitung verwendet.

Isopentan entsteht aus Amyljodid nach Bildungsweise B. 1; Tetramethylmethan aus Acetonchlorid oder Tertiärbutyljodid (siehe oben).

Hexane, C_6H_{14}. Die fünf bekannten Hexane sieden etwa zwischen 69 und 46°. Das **normale Hexan** entsteht u. a. aus Mannit, $C_6H_{14}O_6$; ferner aus Anilin, C_6H_7N, durch Einwirkung von Jodwasserstoff. Seine Constitution folgt aus seiner Bildung aus Normal-Propyljodid, $CH_3.CH_2.CH_2J$, und Natrium; analog wie beim N.-Butan vereinigen sich die zwei in Freiheit gesetzten Propylgruppen ($CH_3-CH_2-CH_2-$), unter Entstehen der unverzweigten Kette: $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$.

[1]) $zn = {}^1/_2 Zn$.

Das normale **Heptan**, C_7H_{16}, Siedepunkt 98°, kommt u. a. im ätherischen Oel von Pinus Sabiniana (nut pine, Californien) vor. Es riecht stark nach Orangen, und bewirkt beim Einathmen Gefühllosigkeit.

Die beiden erstgenannten Pentane, Normal-Hexan und ein Isomeres, sind im Petroleum, speciell im daraus durch Destillation gewonnenen „Gasolin", welches als Lösungs- und Extractionsmittel dient, enthalten, desgl. Normal-Heptan.

Normal-**Octan** [1]), **-Nonan** und **-Decan** nebst je einem Isomeren sind in gleicher Weise aus dem Petroleum, wie aus den Destillationsproducten der Cannel- und Bogheadkohle (*Cahours*, *Pelouze*, *Warren*, *Schorlemmer*) abgeschieden worden.

Nominell hat man so noch eine grosse Anzahl höherer Kohlenwasserstoffe erhalten. Höchst wahrscheinlich sind die betreffenden Producte aber keine chemischen Individuen, sondern unentwirrbare Gemische von einander sehr nahe stehenden Homologen und Isomeren, wie der Vergleich mit den künstlich dargestellten Normalkohlenwasserstoffen (s. u.) zeigt.

Die **normalen Kohlenwasserstoffe**, $C_{11}H_{24}$ bis $C_{35}H_{72}$, welche in der Tabelle S. 41 aufgeführt sind, sind von *F. Krafft* aus den Säuren C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18} der Essigsäurereihe $C_nH_{2n}O_2$ (s. d.), für welche normale Constitution (unverzweigte Kohlenstoffatomkette) nachgewiesen worden ist, und aus den Ketonen $C_nH_{2n}O$, welche die Barytsalze dieser Säuren bei der trockenen Destillation für sich oder mit essigsaurem oder heptylsaurem Kalk liefern, und denen allen zufolge ihrer Bildungsweisen gleichfalls normale Kohlenstoffkette zukommt, dargestellt worden. *Krafft* hat ferner die normalen Kohlenwasserstoffe $C_{17}H_{36}$ bis $C_{23}H_{48}$, ferner $C_{24}H_{50}$, $C_{26}H_{54}$ und $C_{28}H_{58}$ aus dem Braunkohlen-Paraffin durch fractionirte Destillation im Vacuum isolirt.

Dieselben sind von etwa $C_{16}H_{34}$ an (Sm.-P. + 18°) bei gewöhnlicher Temperatur fest. Die höheren Kohlenwasserstoffe destilliren bei gewöhnlichem Druck nicht mehr unzersetzt (s. S. 42), sondern spalten sich theilweise in niedrigere Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n+2} und C_nH_{2n} [2]); hingegen lassen sie sich im

[1]) Der Petroläther und das Ligroïn des Handels bestehen hauptsächlich aus den Kohlenwasserstoffen C_6H_{14}, C_7H_{16} und C_8H_{18}.

[2]) Eine gleichartige Spaltung („Zersplitterung") erleiden die Kohlenwasserstoffe auch durch Aluminiumbromid plus Bromwasserstoff; z. B. C_6H_{14} giebt C_4H_8 und C_2H_5Br; Aluminiumchlorid plus Jodwasserstoff wirken auch spaltend, erzeugen aber neben Aluminium enthaltenden Verbindungen nur Paraffine.

Vacuum noch unzersetzt destilliren, wobei der Siedepunkt um 100° und mehr herabgedrückt wird (siehe Tabelle).

Das **Hexacontan**, $C_{60}H_{122}$, ist nach Bildungsweise D. 1, S 45, durch Einwirkung von Natrium auf Myricyljodid (aus Myricylalkohol, s. d.) dargestellt worden. Es ist interessant wegen der ungemeinen Länge der in ihm enthaltenen Kohlenstoffatomkette, und weil seine Bildung beweist, welcher Ausdehnung die genannte synthetische Bildungsweise fähig ist.

Petroleum (Erdöl) bildet sich durch Zersetzung thierischer oder auch pflanzlicher Organismen (Lit.: B. **21**, 1816; **28**, 2501).

Es findet sich: in Amerika in Pennsylvanien, zwischen Pittsburg und dem Eriesee; in Canada zwischen dem Eriesee und Hudsonsee u. s. f., in Deutschland: in Hannover und Holstein, auch im Elsass; in Galizien (Boryslaw bei Drohobycz); in der Krim; im Kaukasus etc.

Das specifische Gewicht des durch Natronlauge und Schwefelsäure, sowie durch Destillation gereinigten pennsylvanischen Oeles ist 0,79 bis 0,81; der Siedepunkt etwa 200 bis 300°. Das canadische Oel hat ein höheres specifisches Gewicht und enthält widrig riechende Producte. Die industrielle Verwerthung des Petroleums datirt von 1848 an.

Hervorzuheben ist, dass nicht alle Erdöle ähnliche Zusammensetzung zeigen. Während das amerikanische Petroleum fast ausschliesslich aus Paraffinen besteht, setzen sich Erdöle anderer Herkunft, zumal die kaukasischen und galizischen, nach neueren Untersuchungen überwiegend aus anderen Kohlenwasserstoffen, „Naphtenen" (C_nH_{2n}, siehe S. 54), zusammen (J. pr. Ch. **43**, 561).

Ausserdem enthalten die rohen Erdöle schwefelhaltige Substanzen, denen sie einen üblen Geruch verdanken (vgl. B. **22**, 3303), organische Säuren (B. **23**, 867) u. a. S.

Destillationsproducte des amerikanischen Rohöls: Gasolin (s. oben); Benzin oder Naphta (verwendet als Lösungsmittel, als Brennmaterial, zur Erzeugung von Leuchtgas, zum Leuchtendmachen von Wassergas); Kerosen (Leuchtöl); leichtes Paraffinöl (Heizöl); Paraffinöl (Schmieröl) und wachsartige Producte; Rückstand: Koks.

Paraffin (aus Holztheer 1830, *Reichenbach*) wird durch Destillation von Braunkohle oder Torf, sowie aus dem „Paraffinöl" (s. oben) durch Ausfrieren gewonnen. Es ist ebenfalls ein Gemisch vieler Kohlenwasserstoffe; es besteht zu etwa 40 Proc. aus den Verbindungen $C_{22}H_{46}$, $C_{24}H_{50}$, $C_{26}H_{54}$ und $C_{28}H_{58}$.

Flüssiges Paraffin („Eupion", *Reichenbach*) ist auch ein hochsiedendes Destillationsproduct der Braunkohlen, desgleichen manche Schmieröle.

Vaseline ist ein Product der Abdampfung hellen pennsylvanischen Petroleums an der Luft, von butterartiger Consistenz.

Ozokerit ist ein in Galizien (Boryslaw), am Kaspischen Meere (Tscheleken), bei Baku (hier Neftgil genannt) etc. vorkommendes natür-

gas und als Sumpfgas. Die nächst höheren Homologen sind in dem Petroleum aufgelöst enthalten, welches auch eine reichliche Menge der höheren Kohlenwasserstoffe enthält; feste Kohlenwasserstoffe kommen auch als Ozokerit (Erdwachs) vor. Durch fractionirte Destillation hat man aus dem Petroleum eine grosse Anzahl von hierhin gehörigen Verbindungen abgeschieden. Heptan und Hexadecan finden sich auch im Pflanzenreiche.

Bildungsweisen. A. *Bei der Destillation von Braunkohlen*, von Boghead-, Cannelkohle, von Holz, bituminösen Schiefern, auch von Steinkohlen (aber in weit geringerer Menge) entstehen sowohl gasförmige, als auch flüssige und feste Glieder dieser Reihe. — Desgleichen erhält man Paraffine beim Auflösen von Kohlenstoffeisen in Säuren, und beim Erhitzen von Holz, Steinkohle, Holzkohle (nicht Graphit) mit Jodwasserstoff.

Ein Paraffingemisch, welches dem Petroleum in seiner Zusammensetzung sehr ähnlich ist, entsteht durch Zersetzung von *Fetten* (Fischthran) durch Hitze unter Druck (*C. Engler*, B. **21**, 1816; **26**, 1449).

B. *Aus Substanzen mit gleichem Kohlenstoffatomgehalt*:

1. Aus den *Halogenalkylen*[1]) $C_nH_{2n+1}X$, überhaupt aus Substitutionsproducten der Kohlenwasserstoffe, durch Austausch des Halogens gegen Wasserstoff (Rückwärtssubstitution). Solche ist zu bewirken durch Natriumamalgam (oder Natrium in absolut-alkoholischer Lösung), durch Zink und Salzsäure; durch Erhitzen mit Wasser und Zink auf 160° (*Frankland*); ferner durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure (welche energisch reducirend wirkt; besonders bei Zusatz rothen Phosphors); u. s. f.:

$$C_2H_5\boxed{J} + \boxed{H}H = C_2H_6 + HJ;$$

$$CH_3\boxed{J} + \boxed{H}OH + Zn = CH_4 + Zn(OH)J \text{ (bas. Jodzink)};$$

$$C_2H_5\boxed{J} + \boxed{H}J = C_2H_6 + J_2.$$

Auch Erhitzen mit Aluminiumchlorid unter Druck wirkt analog.

2. Aus den einwerthigen *Alkoholen*, $C_nH_{2n+1}\cdot OH$: a) indem man dieselben zunächst (z. B. durch Halogenwasserstoff) in die entsprechenden Halogenalkylverbindungen überführt, die dann nach 1. in Paraffine verwandelt werden.

[1]) Vgl. S. 66 ff.

Die höheren normalen Paraffine hat *Krafft* aus diesen Halogenalkylverbindungen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff und Erhitzen des gebildeten C_nH_{2n} mit HJ (nach 5) gewonnen (B. 16, 1714).

b) Indem man sie direct mit Jodwasserstoff erhitzt:

$$C_2H_5OH + 2JH = C_2H_5J + H_2O + HJ = C_2H_6 + H_2O + J_2.$$

Auch aus mehrwerthigen Alkoholen, z. B. *Glycerin*, entstehen durch hohes Erhitzen mit Jodwasserstoff Paraffine.

3. Aus sauerstoffreicheren Verbindungen: *Aldehyden*, *Ketonen*, *Säuren* durch Erhitzen mit bei 0° gesättigter Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor auf hohe Temperatur (z. B. 280°). Oft wandelt man dieselben vorher durch Phosphorpentachlorid in die entsprechenden Chlorverbindungen um.

4. Durch Zersetzung der *Zinkalkyle* mit Wasser. So z. B. liefert das Zinkäthyl Aethan (*Frankland*):

$$Zn\left\langle\begin{array}{l} C_2H_5 \quad HO\,H \\ C_2H_5 \quad + \quad HO\,H \end{array}\right. = Zn(OH)_2 + 2C_2H_6.$$

5. Aus *wasserstoffärmeren* (ungesättigten) *Kohlenwasserstoffen* (s. diese) durch Addition von nascirendem Wasserstoff (Aethan aus Aethylen oder Acetylen und Wasserstoff, auch durch Vermittelung von Platinschwarz oder durch Erhitzen des Gasgemisches auf 400 bis 500°). Auch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (s. o. 2[b]), oder Addition von Halogen oder Halogenwasserstoff und Austausch des Halogens gegen Wasserstoff nach 1. führt zum Ziel:

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6;\ C_5H_{10} + 2HJ = C_5H_{12} + 2J;\ \text{oder}$$
$$C_2H_4 + HBr = C_2H_5Br;\ C_2H_5Br + 2H = C_2H_6 + HBr.$$

C. *Aus Säuren von höherem Kohlenstoffgehalt*

durch Kohlensäureabspaltung. So entsteht aus Essigsäure, $CH_3.CO_2H$, beim Erhitzen mit Natronkalk Methan:

$$CH_3.CO_2Na + H\,ONa = CH_4 + Na_2CO_3.$$

Die Kohlensäureabspaltung erfolgt bei den höhermolecularen Säuren zweckmässig durch Erhitzen mit Natriumalkoholat.

D. *Durch Vereinigung zweier Radicale von geringerem Kohlenstoffgehalt*:

1. Durch Einwirkung von Natrium auf *Jodalkyl* (Halogenalkyl) in ätherischer Lösung (*Wurtz*; s. S. 17), oder durch Erhitzen mit Zink in geschlossener Röhre (*Frankland*):

chloriger Säure, Untersalpetersäure etc. (daher „ungesättigte Kohlenwasserstoffe“ genannt), und zwar mit im Ganzen 2 Atomen oder 2 einwerthigen Gruppen. Dabei entstehen Methane oder Substitutionsproducte (Derivate) derselben:

$$C_2H_4 + H_2 = C_2H_6;$$
$$C_2H_4 + Cl_2 = C_2H_4Cl_2 \text{ (Aethylenchlorid);}$$
$$C_2H_4 + HJ = C_2H_5J;$$
$$C_5H_{10} + SO_4H_2 = C_5H_{11}(SO_4H) \text{ (Amylschwefelsäure).}$$

Die Verbindung mit Wasserstoff wird zuweilen durch Platinschwarz bei gewöhnlicher Temperatur, z. B. bei Aethylen, oder durch Erhitzen zur Rothgluth, sonst durch Erhitzen der Olefine resp. ihrer Dichlor- etc. Additionsproducte mit rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas Phosphor bewirkt (vergl. Bildungsweise B. 1. und B. 5. der gesättigten Kohlenwasserstoffe).

Das durch Addition von Chlor entstehende Aethylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$, ist auch Oel der holländischen Chemiker genannt worden, daher die Bezeichnung „Olefine“ für die ganze Classe der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} (*Guthrie*). Chlor addirt sich leichter wie Jod, umgekehrt Chlorwasserstoff schwerer wie Jodwasserstoff; Brom und Bromwasserstoff stehen in der Mitte.

Bei Verwendung von Halogenwasserstoff tritt das Halogen an dasjenige Kohlenstoffatom, welches am wenigsten Wasserstoff gebunden hält; vergl. „Substitutionsproducte“.

Einzelne Olefine vereinigen sich auch mit Wasser unter dem Einflusse verdünnter Säuren langsam zu Alkoholen, z. B. Isobutylen.

Mit rauchender Schwefelsäure vereinigt sich Aethylen schon bei gewöhnlicher Temperatur, mit englischer erst bei 160 bis 170°, unter Bildung von *Aethylschwefelsäure*, $C_2H_5.O.SO_3H$ (s. d.)

Mit Stickstofftetroxyd, N_2O_4, entsteht aus Amylen das *Amylennitrosat* (Ann. 248, 161); auch Stickstofftrioxyd und Nitrosylchlorid lassen sich an Olefine anlagern (s. Tetramethyläthylen, u. B. 27, 442).

b) *Durch ihre Fähigkeit, sich zu polymerisiren*, zumal durch Schwefelsäure oder Chlorzink.

So entstehen aus Amylen, C_5H_{10}, die Polymeren, $C_{10}H_{20}$, $C_{15}H_{30}$ und $C_{20}H_{40}$. Aus tertiärem Butylalkohol entsteht analog beim Erwärmen mit Schwefelsäure bestimmter Concentration das Diisobutylen.

Die Polymerisation vollzieht sich unter Verkettung der bezüglichen Atomgruppen durch neue Kohlenstoffbindung (s. A. 189, 44).

c) *Durch ihr Verhalten bei der Oxydation.* Sie sind leicht oxydirbar (durch Kaliumpermanganat oder Chromsäure, nicht durch kalte Salpetersäure).

Hierbei werden entweder, durch Sprengung der Kohlenstoffbindung (und zwar der „doppelten" Bindung, s. S. 58, und A. 197, 243), Oxydations-Bruchstücke (Säuren) von geringem Kohlenstoffgehalte gebildet, oder es tritt, bei vorsichtiger Verwendung von Permanganat, keine Abspaltung von Kohlenstoffatomen ein, sondern es werden zwei Hydroxylgruppen eingefügt unter Entstehen eines zweiwerthigen Alkohols (Glycols, s. d., u. B. 21, 1230).

Die Bildung des „*o. N.*" (S. 27) der Olefine erfolgt durch Ersatz der Endsilbe „*an*", der Paraffine durch „*en*". Die Stellung der doppelten Bindung wird durch die Nummer des Kohlenstoffatomes bezeichnet, von welchem sie ausgeht. Bei verzweigter Kette ist die Numerirung gleich derjenigen der entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe, bei normaler Kette beginnt sie an jenem Endkohlenstoffatom, welches der doppelten Bindung am nächsten steht.

Bildungsweisen. a) Olefine entstehen neben Paraffinen bei der trockenen Destillation mancher Substanzen, wie *Holz*, Braunkohle, Steinkohle; auch bei der Destillation des Paraffins, vergl. S. 44 und 52; daher enthält das Leuchtgas die Olefine C_2H_4, C_3H_6, C_4H_8 etc.

b) Aus den *Alkoholen* $C_nH_{2n+1}\cdot OH$ durch Abspaltung von Wasser beim Erhitzen mit Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd, Chlorzink etc. Zwischenproduct bei Anwendung von Schwefelsäure ist Alkylschwefelsäure, z. B. Aethylschwefelsäure, $C_2H_5(SO_4H)$, welche bei höherem Erhitzen in Alkylen und Schwefelsäure zerfällt. — Diese Methode ist besonders für die niederen Homologen anwendbar. Manche Alkohole spalten sich schon bei stärkerem Erhitzen für sich in Olefine und Wasser; z. B. secundärer Butylalkohol bei 240°.

Aus den Palmitinsäureestern der höheren Alkohole entstehen durch Destillation bei etwas vermindertem Drucke die entsprechenden Olefine neben Palmitinsäure (bequeme Darstellungsweise der höheren Olefine).

c) Aus den *Halogenverbindungen* $C_nH_{2n+1}X$ durch Erhitzen mit alkoholischem Kali, oder Ueberleiten über glühenden Kalk, über heisses Bleioxyd etc.; zuweilen durch blosse Destillation:

$$C_5H_{11}J + KOH = C_5H_{10} + KJ + H_2O.$$

Am geeignetsten hierzu sind die Bromverbindungen.

d) Zuweilen aus Halogenverbindungen $C_nH_{2n}X_2$ durch Wegnahme des Halogens, z. B. Aethylen aus Aethylenbromid, $C_2H_4Br_2$, mittelst metallischen Zinks oder Zinkstaub und Alkohol:

$$C_2H_4Br_2 + Zn = C_2H_4 + ZnBr_2.$$

e) Aus *zweibasischen Säuren* der Bernsteinsäurereihe durch Electrolyse; z. B. giebt Bernsteinsäure Aethylen:

$$C_2H_4(COOH)_2 = C_2H_4 + 2CO_2 + H_2.$$

Einige weitere Bildungsweisen sind denjenigen D. 1. und 2. der Paraffine entsprechend.

Constitution der Olefine. Für das bei Austritt von 2 Atomen Wasserstoff aus Aethan entstehende Aethylen sind folgende Formeln zu berücksichtigen:

I) $\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH= \end{matrix}$ II) $\begin{matrix} CH_2- \\ | \\ CH_2- \end{matrix}$ III) $\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix}$

Nach Formel I) und II) hätte man im Aethylenmolecül zwei freie Kohlenstoffaffinitäten anzunehmen. Die Formel III) ergiebt sich unter der Annahme, dass die an jedem der beiden Kohlenstoffatome durch Austritt von Wasserstoff frei werdende Affinität zur nochmaligen Bindung dieser Atome an einander, d. i. zur Herstellung einer „doppelten Bindung", verwendet wird.

Bei der Wiederanlagerung von 2 Atomen Wasserstoff oder Halogen würden diese nach I) und II) mittelst der zwei freien Affinitäten des Kohlenstoffs gebunden, nach III) wird die doppelte Bindung wieder in eine einfache verwandelt, so dass an jedem Kohlenstoffatom eine Affinität frei wird, welche zur Bindung der zwei hinzutretenden Atome verwendet wird.

Nun hat das durch Addition von Brom an Aethylen entstehende Aethylenbromid aus bei diesem zu erörternden Gründen die Constitution CH_2Br-CH_2Br, und desgleichen die durch Addition von ClOH (d. i. Cl und OH) entstehende Verbindung, Glycolchlorhydrin (s. dieses), die Constitution $CH_2Cl-CH_2.OH$. Folglich ist Formel I) ausgeschlossen, nach welcher diese Substanzen die Formeln CH_3-CHBr_2 und $CH_3-CHCl(OH)$ erhalten müssten.

Die Formel III) ist wahrscheinlicher als II):

a) wegen der Nichtexistenzfähigkeit des Methylens, $CH_2=$, statt dessen bei Versuchen, es darzustellen, stets C_2H_4 entsteht

(s. unten), so dass wahrscheinlich freie Affinitäten in Kohlenwasserstoffen nicht existiren können;

b) weil man sonst die Existenz zweier isomerer Aethylene (II und I) erwarten müsste, während die auf Darstellung eines Isomeren des Aethylens gerichteten Versuche (s. unten) stets resultatlos geblieben sind (*Tollens*, *L. Meyer*); weil ferner auch von den nächst höheren Homologen, Propylen und Butylen, weit mehr Isomere existiren müssten als darstellbar sind;

c) weil die freien Affinitäten, welche man nach II) anzunehmen hätte, sich in Kohlenwasserstoffen nie einzeln finden, was dann doch ebenso wohl möglich sein müsste, sondern stets nur paarweise, und zwar nur an je zwei benachbarten Kohlenstoffatomen (wie sich aus der Constitution der bei der Anlagerung von z. B. Brom sich bildenden Verbindungen ergiebt).

Es ist daher anzunehmen, dass im Aethylen und seinen Homologen, der Formel III) entsprechend, eine doppelte Kohlenstoffbindung vorhanden ist.

Unter dieser *doppelten* Bindung hat man indess nicht etwa eine dichtere oder festere zu verstehen. Vielmehr sind nach S. 57 die Olefine der Oxydation leichter als die Paraffine zugänglich und werden dabei leicht an der Stelle der doppelten Bindung gespalten. Auch andere (zumal physicalische) Verhältnisse deuten darauf hin, dass die doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen gerade umgekehrt eine *lockerere* als die einfache Bindung ist. Vergl. z. B. *Brühl*, Ann. **211**, 162.

---

1. Ein **Methylen** (Methen), CH_2, existirt, wie bereits oben erwähnt, nicht; vielfache Versuche, es darzustellen, z. B. durch Entziehung von Wasserstoff und Chlor aus CH_3Cl, Chlormethyl, haben statt seiner Aethylen, C_2H_4, ergeben (*Perrot*, *Butlerow*):

$$2\,CH_3Cl - 2\,HCl = C_2H_4,$$

indem die zwei entstehenden CH_2-Reste sich vereinigen, in gleicher Weise, wie zwei Methylgruppen nach S. 45 zu Aethan, C_2H_6, zusammentreten.

2. **Aethylen** (Aethen), *Elayl*, *ölbildendes Gas*, C_2H_4, $= CH_2=CH_2$. Es wurde 1795 von vier holländischen Chemikern entdeckt. Seine Formel wurde von *Dalton* festgestellt.

Bildungsweisen: siehe oben. Das Leuchtgas enthält meist 4 bis 5 Proc. Aethylen. *Darstellung* z. B. durch Erhitzen von Alkohol mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure, unter

Zufügung von Sand. Nebenher entsteht etwas schweflige Säure u. a. S. Kleine Mengen sind bequem aus Aethylenbromid und Zink darstellbar. Es entsteht ferner aus Aethylidenchlorid durch Erhitzen mit Natrium, statt seines oben angedeuteten hypothetischen Isomeren.

Eigenschaften. Bei 0° unter 44 Atmosphären flüssig. Siedepunkt — 103°, Sm.-P. — 160°. In Wasser und Alkohol sehr wenig löslich. Brennt mit leuchtender Flamme; bildet mit Sauerstoff ein explosives Gemenge. Mit Chlor (2 Vol.) rasch gemischt und entzündet, brennt es mit dunkelrother Flamme, unter Salzsäurebildung und starker Russabscheidung. In starker Glühhitze verwandelt es sich unter Kohlenstoffabscheidung in Methan, CH_4, Aethan, C_2H_6, Acetylen, C_2H_2, etc. Mit Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwamm bildet es Aethan, C_2H_6.

3. **Propylen** (Propen), $CH_2{=}CH{-}CH_3$. Nur ein zu den Olefinen gehöriges Propylen ist bekannt, desgleichen nach der Theorie nur eins möglich: ein methylirtes Aethylen (s. S. 54). Bei Annahme von zwei freien Affinitäten statt einer doppelten Bindung sollte man die Existenz von vier isomeren Propylenen erwarten. — Darstellbar aus Isopropyljodid und Kalilauge, oder aus Glycerin durch Erhitzen mit Zinkstaub. Es ist noch bei — 40° gasförmig. Isomer ist das Trimethylen (s. Abschn. XV).

4. Von *Butylenen*, C_4H_8, sind drei bekannt und drei nach der Theorie möglich (s. unten). Alle drei sind gasförmig; ihre Siedepunkte liegen zwischen — 6 und + 3°. Das **Butylen** und **Pseudobutylen** leiten sich vom normalen Butan, das **Isobutylen** vom Isobutan ab, indem sie sich mit zwei Atomen Wasserstoff zu diesen Kohlenwasserstoffen vereinigen lassen. Das erste (α-Butylen) wird aus Normal-, das zweite (β-Butylen) aus secundärem, und das dritte (γ-Butylen) aus tertiärem Butyljodid (s. dieses) durch Kalilauge, auch aus Isobutylalkohol und Schwefelsäure gewonnen. Die Isomerie der beiden vom N-Butan sich ableitenden Butylene erklärt sich durch die Annahme eines verschiedenen Ortes der doppelten Bindung:

$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH_3$	$CH_3{-}CH{=}CH{-}CH_3$.
α-Butylen (Buten-1)	β-Butylen (Buten-2)

Das Isobutylen erhält die Formel $(CH_3)_2{=}C{=}CH_2$ (Methylpropen). Hiermit steht das verschiedene Verhalten der Isomeren bei der Oxydation in Einklang, welche stets an der Stelle der doppelten Bindung erfolgt.

Isomer ist das Tetramethylen (Cyclobutan), s. Abschnitt XV.

5. Von *Amylenen*, C_5H_{10}, existirt bereits eine grössere Anzahl von Isomeren, darunter das **Amylen**, welches aus dem gewöhnlichen Amyl-

alkohol durch Erhitzen mit Chlorzink neben einem Isomeren, dem Isoamylen, entsteht. S.-P. 38°; wird in reiner Form „Pental" genannt. Constitution: $(CH_3)_2C{=}CH{-}CH_3$, = Trimethyläthylen.

Isomer ist das Pentamethylen (Cyclopentan), s. Abschnitt XV.

6. **Tetramethyläthylen,** $(CH_3)_2 : C{=}C : (CH_3)_2$, S.-P. 73°, ist auf complicirterem Wege aus Pinakon dargestellt worden; es addirt Nitrosylchlorid unter Bildung von **Tetramethyläthylennitrosochlorid,** $(CH_3)_2 : C(Cl){-}C(NO) : (CH_3)_2$, blauen Krystallen, Sm.-P. 121° (B. 27, 454).

7. **Diisobutylen,** C_8H_{16}. Bildung s. o. Siedepunkt 102°.

8. Die **höhermolecularen Olefine** mit 12, 14, 16, 18 Kohlenstoffatomen normaler Constitution sind von *Krafft* nach Bildungsweise b) dargestellt worden.

Ceroten und Melen (Schmelzpunkt 62°) sind durch Destillation aus dem chinesischen Wachse resp. Bienenwachse gewonnen worden. In Alkohol wenig lösliche, paraffinähnliche Massen.

C. Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-2}: Acetylenreihe.

Uebersicht.

		S.-P.			Sm.-P.	S.-P.
C_2H_2	Acetylen . . .	Gas	$C_{12}H_{22}$	Dodecyliden, norm.	−9°	{105° [2])
C_3H_4	{Allylen . . . {Allen	„ „	$C_{14}H_{26}$	Tetradecyliden „	+6°	{134°
C_4H_6	Crotonylen etc. (Butine) . .	18° [1])	$C_{16}H_{30}$	Hexadecyliden (Cetin) „	20°	{160°
C_5H_8	Valerylen etc. (Pentine) . .	51°				
C_6H_{10}	Diallyl (Hexine)	{59° 80°	$C_{18}H_{34}$	Octadecyliden „	30°	{184°
C_7H_{12}	Heptine . . . etc.	108°	$C_{20}H_{38}$	Eicosyliden „	flüssig	314°

Eigenschaften. Die Kohlenwasserstoffe dieser Reihe unterscheiden sich von denen der vorhergehenden wiederum durch einen Mindergehalt von je zwei Wasserstoffatomen. Sie sind ihnen wie den Methankohlenwasserstoffen in physicalischer Beziehung wieder sehr ähnlich. Also sind die niedrigsten bis C_4H_6 gasförmig, die folgenden flüssig, die höchsten fest. Auch in den Schmelz- und Siedepunkten sind bei gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen keine beträchtlichen Abweichungen. Die specifischen Gewichte der normalen Kohlenwasserstoffe, C_{12}, C_{14}, C_{16}, C_{18}, dieser Reihe, beim Schmelzpunkt gemessen, nähern sich wieder mit

[1]) Von C_4 an S.-P. der normalen Verbindungen. — [2]) S.-P. unter 15 mm Druck.

wachsendem Kohlenstoffgehalte einem Grenzwerthe (0,80) und sind durchgängig etwas höher als in der vorigen Reihe.

Verhalten. In chemischer Beziehung stehen die Acetylene den Olefinen näher als den Paraffinen, insofern als sie wie erstere ungesättigt und daher additionsfähig sind.

1. Sie vereinigen sich bei der Addition entweder mit zwei Atomen Wasserstoff oder Halogen, resp. einem Molecül Halogenwasserstoff zu Olefinen resp. deren Substitutionsproducten, z. B.:

$$C_2H_2 + 2H = C_2H_4;$$
$$C_2H_2 + HBr = C_2H_3Br \text{ (Vinylbromid)};$$

oder mit vier Atomen Wasserstoff oder Halogen, oder zwei Molecülen Halogenwasserstoff zu Paraffinen bezw. Substitutionsproducten derselben:

$$C_2H_2 + 4H = C_2H_6 \text{ (durch Platinschwarz)};$$
$$C_2H_2 + 2HBr = C_2H_4Br_2;$$
$$C_2H_2 + 4Br = C_2H_2Br_4.$$

Wie manche Olefine vereinigen sich verschiedene Glieder dieser Reihe unter dem Einflusse verdünnter Säuren mit Wasser, z. B. giebt Allylen, C_3H_4: Aceton, C_3H_6O; Acetylen: Crotonaldehyd, C_4H_6O (intermediär wohl Acetaldehyd, C_2H_4O). Wie bei den Olefinen werden als Zwischenproducte Aetherschwefelsäuren (s. d.) anzunehmen sein. Auch Quecksilberchlorid und andere Quecksilbersalze bewirken solche Hydratisirung:

$$C_2H_2 + H_2O = C_2H_4O \text{ (Aldehyd)};$$
$$C_3H_4 + H_2O = C_3H_6O \text{ (Aceton)}.$$

2. Auch die Polymerisationsfähigkeit ist einigen Acetylenkohlenwasserstoffen eigenthümlich. So verwandelt sich Acetylen beim Durchleiten durch eine bis zum Weichwerden erhitzte Glasröhre in Benzol (wichtige Synthese des letzteren):

$$3C_2H_2 = C_6H_6;$$

nebenher entstehen auch C_8H_8, $C_{10}H_8$ u. a. S. Analog giebt das Allylen, C_3H_4, durch Behandeln mit Schwefelsäure und wenig Wasser Mesitylen, C_9H_{12} (s. Benzolderivate).

3. Als eigenthümliche Reaction tritt für das Acetylen und einen Theil seiner Homologen die Fähigkeit hinzu, mit ammoniakalischer Kupferoxydullösung oder alkoholischer Silbernitratlösung bei gewöhnlicher Temperatur (rothbraune

resp. gelbweissliche) Niederschläge zu liefern, z. B. C_2Cu_2; C_2Ag_2; C_3H_3Ag; $C_2HAg.NO_3Ag$, welche explosiv sind und durch Säuren unter Rückbildung der Kohlenwasserstoffe zersetzt werden.

Auch metallisches Kalium oder Natrium kann an Stelle des Wasserstoffs eintreten; so liefert Acetylen beim Erhitzen mit Natrium die Verbindungen C_2HNa und C_2Na_2, die durch Wasser oder Säuren wieder unter Abscheidung von Acetylen zersetzt werden.

Jedoch geben nicht alle Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-2} solche Metallverbindungen, sondern nur die eigentlichen Homologen des Acetylens (welche dreifache Bindung enthalten, s. unten).

Constitution. Für das Acetylen, C_2H_2, nimmt man auf Grund der bei Aethylen entwickelten Gesichtspunkte die Constitutionsformel:

$$CH{\equiv}CH$$

an, nach welcher die beiden Kohlenstoffatome durch dreifache Bindung zusammenhängen.

Für eine Verbindung C_3H_4 mit offener Kohlenstoffkette sind alsdann die beiden folgenden Constitutionsformeln denkbar:

$$\underset{\text{(Allylen)}}{CH{\equiv}C{-}CH_3} \quad \text{und} \quad \underset{\text{(Allen)}}{CH_2{=}C{=}CH_2}.$$

Nun existiren thatsächlich zwei Kohlenwasserstoffe C_3H_4. Nur einer von ihnen, das Allylen, giebt Metallverbindungen. Man hat daher dieses als das eigentliche Homologe des Acetylens zu betrachten und in ihm, der ersteren der obigen Formeln entsprechend, dreifache Kohlenstoffbindung anzunehmen, hingegen dem Allen die zweite der obigen Formeln (mit zwei doppelten Bindungen) zuzuschreiben. Die Constitution der durch Brom entstehenden Tetrabrompropane entspricht dieser Auffassung.

Hiernach ist die Fähigkeit, Metallverbindungen zu erzeugen, durch das Vorhandensein der Gruppe $-C{\equiv}CH$ bedingt, und fällt fort, wenn die Gruppe $-C{\equiv}C-$ beiderseits an Kohlenstoff gebunden ist.

Bei den höheren Homologen können Isomerien sowohl durch einen verschiedenen Ort der dreifachen Kohlenstoffbindung im Molecül, als auch durch Anwesenheit zweier doppelten Bindungen und verschiedenen Ort derselben bedingt sein. Zur Feststellung der Constitution einer Verbindung dienen die event. Bildung von Metallverbindungen und das Verhalten bei der Oxydation (s. S. 57, u. Oxyd. d. Butylene).

Der „*o. N.*“ (S. 27) der eigentlichen Acetylenhomologen mit dreifacher Kohlenstoffbindung endigt auf „*in*“; derjenige der Kohlenwasserstoffe mit zwei Doppelbindungen auf „*dien*“ (sprich: di-ēn).

Bildungsweisen. 1. Bei der trockenen Destillation von *Holz*, Braunkohle, Steinkohle etc. neben den bereits früher beschriebenen Kohlenwasserstoffen; z. B. enthält das Leuchtgas Acetylen, Allylen und Crotonylen.

2. Aus den *Halogen*- (am besten Brom-) *verbindungen* $C_nH_{2n}X_2$ und $C_nH_{2n-1}X$ durch Erhitzen mit alkoholischem Kali:

$$C_2H_4Br_2 = C_2H_3Br + HBr; \quad C_2H_3Br = C_2H_2 + HBr.$$

Ferner aus den ungesättigten Alkoholen, $C_nH_{2n}O$, durch Abspaltung von Wasser.

3. Aus den Säuren der Fumarsäurereihe durch Electrolyse (*Kekulé*).

4. Gewisse Acetylenkohlenwasserstoffe $R—C\equiv C—CH_3$ gehen beim Erhitzen mit Natrium in die Natriumverbindungen ihrer Isomeren $R—CH_2—C\equiv CH$ über; Erhitzen der letzteren mit alkoholischem Kali wirkt in umgekehrter Richtung. (*Faworsky*, B. 20, R. 781; 25, R. 81; ferner B. 25, 2244.)

Das Acetylen speciell entsteht ferner:

5. Aus seinen *Elementen*, wenn man zwischen Kohlenspitzen in einer Atmosphäre von Wasserstoff den electrischen Lichtbogen überströmen lässt (*Berthelot*). (Vgl. B. 23, 1638.)

6. Aus Calciumcarbid (s. u.), C_2Ca, oder Kohlenstoffkalium, C_2K_2, durch Zersetzung mit Wasser.

7. Bei der *unvollständigen Verbrennung* vieler Kohlenstoffverbindungen (z. B. im zurückgeschlagenen *Bunsen*-Brenner).

8. Aus *Chloroform* und Natrium (oder glühendem Kupfer):

$$2\,CHCl_3 + 6\,Na = CH\equiv CH + 6\,NaCl.$$

9. Aus *Aethan*, Aethylen, Methan, in der Glühhitze oder durch Einwirkung des Inductionsfunkens (s. S. 47 und 60).

10. Aus Acetylendicarbonsäure (s. d. u. A. 272, 127).

Acetylen (Aethin), C_2H_2. Wurde zuerst von *Davy* 1839 unrein (aus C_2Ca), 1859 von *Berthelot* rein dargestellt. Im Leuchtgas vorhanden (0,06 Proc.). Darstellung aus Calciumcarbid und Wasser. Gas; bei 0^0 unter 26 Atmosphären Druck flüssig. Brennt mit stark leuchtender und russender Flamme. Riecht eigenthümlich unangenehm. Löst sich im gleichen Volum Wasser, in $^1/_6$ Vol. Alkohol. Ist giftig. Zerfällt durch explodirendes Knallquecksilber (unter Detonation) und durch den electrischen Funken in seine Elemente.

Vereinigt sich mit Wasserstoff beim Erhitzen unter dem Einflusse von Platinmohr zu Aethan, oder durch Behandeln seiner Kupferverbindung mit Zink und Ammoniak zu Aethylen. Ein Gemenge von Acetylen mit Sauerstoff explodirt heftig beim Entzünden. Chromsäure oxydirt Acetylen zu Essigsäure, Kaliumpermanganat zu Oxalsäure. Mit Stickstoff bildet es unter dem Einflusse des Inductionsfunkens Cyanwasserstoff (s. d.); mit Chlor gemischt verpufft es, doch sind additionelle Verbindungen (z. B. $C_2H_2Cl_2$) darstellbar. Durch die dunkelrothe Kupferverbindung C_2Cu_2 ist noch $^1/_{200}$ mg nachweisbar. Dieselbe explodirt durch Schlag und beim Erhitzen auf wenig über 100°.

Calciumcarbid, CaC_2 (*Wöhler*, 1862), entsteht aus Kalk und Kohle in der Glühhitze, speciell im „electrischen Ofen" (*Moissan; Willson;* 1894, vgl. B. **27**, R. 238) und wird so technisch dargestellt. Graue krystallinische Masse; setzt sich mit Wasser lebhaft um zu Acetylen und Calciumhydroxyd.

Allylen (Propin), C_3H_4, $= CH_3—C{\equiv}CH$, darstellbar aus Propylenbromid, $CH_3—CHBr—CH_2Br$. Dem Acetylen sehr ähnlich.

Allen (Propadien), C_3H_4, $= CH_2{=}C{=}CH_2$, z. B. darstellbar durch Electrolyse von Itaconsäure. Gas. Giebt keine Metallverbindungen.

Crotonylen, C_4H_6, ist im Leuchtgas enthalten und aus Erythrit durch Jodwasserstoff darstellbar. Isomer oder identisch damit ist das

Pyrrolylen (Butadien 1.3), C_4H_6, $= CH_2{=}CH—CH{=}CH_2$, ein aus Pyrrolidin darstellbarer Kohlenwasserstoff (s. d. u. B. **18**, 2077).

Piperylen (Pentadien 1.4), C_5H_8, $= CH_2{=}CH—CH_2—CH{=}CH_2$, ist aus Piperidin erhalten worden (B. **16**, 2059).

Isopren, *Hermiterpen*, C_5H_8, wohl $CH_2{=}C(CH_3)—CH{=}CH_2$, Siedepunkt 37°, ist nahe verwandt mit den Terpenen, aus welchen es pyrogen entsteht und in welche es durch Polymerisirung übergeht.

Diallyl, C_6H_{10}, $= CH_2{=}CH—CH_2—CH_2—CH{=}CH_2$. Aus Allyljodid und metallischem Natrium. Siedepunkt 59°. Geruch durchdringend ätherisch und rettigartig. Giebt keine Metallverbindungen.

Conylen, C_8H_{14} (wohl Isopropylpiperylen), Siedepunkt 125°, entsteht aus Coniin (B. **14**, 710).

Die **hochmolecularen** Kohlenwasserstoffe dieser Reihe mit 12, 14, 16, 18 Atomen Kohlenstoff sind von *Krafft* aus den entsprechenden Olefinen nach Bildungsweise 2. dargestellt worden.

Isomer mit diesen Kohlenwasserstoffen sind gewisse Hydroderivate aromatischer Kohlenwasserstoffe, z. B. Tetrahydroxylol, C_8H_{14}; Dekahydronaphtalin, $C_{10}H_{18}$ (s. aromatische Verbindungen).

D. Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-4} und C_nH_{2n-6}.

Noch wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe sind z. B.:

1. **Diacetylen** (Butadiin), C_4H_2, $= CH{\equiv}C—C{\equiv}CH$. Wird, zunächst als Kupferverbindung, aus dem Ammonsalze der Diacetylen-

dicarbonsäure durch Erwärmen mit ammoniakalischer Kupferlösung erhalten. Eigenthümlich riechendes Gas, welches eine gelbe, schon feucht beim Reiben explodirende Silberverbindung liefert (*Baeyer*, B. 18, 2269).

2. **Dipropargyl**, C_6H_6, $=CH{\equiv}C-CH_2-CH_2-C{\equiv}CH$ (Hexadiin 1.5), wird dargestellt aus Diallyl, C_6H_{10}, durch Addition von Brom (Br_4) und Abspaltung von 4 Mol. Bromwasserstoff. Siedepunkt 85°. Giebt Kupfer- und Silberverbindungen; addirt acht Atome Brom etc. Verdient besonderes Interesse wegen seiner Isomerie mit Benzol.

3. **Kohlenwasserstoff**, C_6H_6, gleich $CH_3-C{\equiv}C-C{\equiv}C-CH_3$ (Hexadiin 2.4), ist gleichfalls isomer mit Benzol (B. 20, Ref. 564).

II. Halogensubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe.

(Siehe Tabelle a. f. S.)

A. Halogenderivate der Grenzkohlenwasserstoffe.

Allgemeine Eigenschaften. Nur wenige Verbindungen dieser Classe, wie CH_3Cl, C_2H_5Cl, CH_3Br, sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, die meisten anderen sind flüssig, diejenigen mit sehr hoher Kohlenstoffatomzahl im Molecül sind fest. Auch solche, welche eine grössere Anzahl von Halogenatomen enthalten, z. B. CJ_4, C_2Cl_6, sind fest, und unter diesen am ersten die Jodverbindungen, welche unter analogen Verhältnissen auch beträchtlich höheren Siedepunkt als die Brom- (und diese wieder einen höheren als die analogen Chlor-)verbindungen besitzen; z. B. C_2H_5J, Siedepunkt 72°; C_2H_5Br, Siedepunkt 39°; C_2H_5Cl, Siedepunkt 12°. Unter vergleichbaren Bedingungen liegt, für je ein Halogenatom, der Siedepunkt der Jodide etwa 50° (40 bis 60°), der der Bromide etwa 22° (20 bis 24°) höher als jener der Chloride.

Die Anfangsglieder haben in flüssiger Form theilweise zunächst ein höheres specifisches Gewicht als Wasser, z. B. CH_3J, spec. Gew. 2,2; C_2H_5Br, spec. Gew. 1,47. Mit zunehmender Kohlenstoffatomzahl werden die Substanzen indessen mehr paraffinähnlich (indem der Einfluss des Halogens zurücktritt) und demgemäss leichter als Wasser.

Die Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe sind in Wasser (fast oder ganz) unlöslich, in Alkohol und Aether leicht

Halogensubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe.

Methanreihe					Aethylenreihe	S.-P.
Monoderivate	S.-P.	Biderivate	Sm.-P.	S.-P.		
CH_3Cl, Methylchlorid . .	-22^0	CH_2Cl_2, Methylenchlorid .		42^0	C_2H_3Cl, Vinylchlorid . . (Chloräthylen)	-18^0
CH_3Br, Methylbromid . .	$+4^0$	CH_2Br_2, Methylenbromid		97^0		
CH_3J, Methyljodid . . .	44^0	CH_2J_2, Methylenjodid . .	$+4^0$	180^0	C_2H_3Br, Vinylbromid . .	23^0
C_2H_5Cl, Aethylchlorid .	12^0	$C_2H_4Cl_2$, $-Br_2$, $-J_2$, je zwei Isomere:			C_2H_3J, Vinyljodid	56^0
C_2H_5Br, Aethylbromid .	39^0					
C_2H_5J, Aethyljodid . . .	72^0	Aethylenchlorid		84^0	C_3H_5Cl, Allylchlorid . . .	46^0
		Aethylidenchlorid		57^0		
C_3H_7Cl, $-Br$, $-J$, je 2 Isomere, z. B. Normalpropyljodid	102^0	Aethylenbromid	$+9^0$	131	C_3H_5Br, Allylbromid . .	70^0
		Aethylidenbromid		108^0	C_3H_5J, Allyljodid	101^0
Isopropyljodid .	89^0	Triderivate.				
C_4H_9Cl, $-Br$, $-J$, je 4 Isomere, z. B. 1. norm. primär.	130^0	$CHCl_3$, Chloroform . . .	-70^0	61^0	$C_2H_2Cl_2$, Dichloräthylen .	55^0
		$CHBr_3$, Bromoform . . .	$+2^0$	151^0		
2. Iso-, primäres	120^0	CHJ_3, Jodoform	119^0	subl.	C_2HCl_3, Trichloräthylen .	88^0
3. secundäres .	117^0	$C_2H_3Cl_3$, Methylchloroform		74^0	C_2Cl_4, Tetrachloräthylen .	121^0
4. tertiäres Butyljodid .	98^0	$C_3H_5Cl_3$, Trichlorhydrin .		158^0		
$C_5H_{11}Cl$, Isoamylchlorid .	101^0	Höhere Substitutionsproducte.			Acetylenreihe.	
$-J$, Isoamyljodid .	147^0	CCl_4, Tetrachlorkohlenstoff		77^0	C_2HCl, Monochloracetylen	Gas
$C_6H_{13}Cl$, Hexylchlorid .	126^0	CJ_4, Tetrajodkohlenstoff .	fest	zers.	C_2HBr, Monobromacetylen	Gas
etc.		C_2Cl_6, Perchloräthan . . .	185^0	185^0		

löslich, damit oft in jedem Verhältniss mischbar, und auch in Eisessig löslich. Sie besitzen oft einen süsslichen, ätherischen Geruch, der mit der Flüchtigkeit abnimmt. Sie sind meist brennbar: Methyl- und Aethylchlorid brennen mit grün gesäumter Flamme, während Jodäthyl und Chloroform nur schwierig entzündbar sind. Manche Glieder der Reihe mit ein oder zwei Kohlenstoffatomen bewirken eingeathmet Gefühl- oder Bewusstlosigkeit, z. B. $CHCl_3$, CH_2Cl_2, $C_2H_3Cl_3$, C_2H_5Br und C_2HCl_5.

Das Halogen ist in allen diesen Verbindungen fester als in den anorganischen Salzen gebunden, so dass ein Zusatz von Silbernitrat zur alkoholischen Lösung der Chlorverbindungen, z. B. Chloroform, keinen Niederschlag von Chlorsilber bewirkt. Immerhin ist in ihnen das Halogen meistens leicht gegen andere Elemente oder Gruppen austauschbar, weshalb sie für organische Reactionen theilweise hervorragende Wichtigkeit besitzen. Es gilt dies zumal von den Jod- und Bromverbindungen, weil sie reactionsfähiger sind wie die Chloride; so reagirt Bromäthyl in der Siedehitze und Jodäthyl schon in der Kälte mit Silbernitrat. Zudem sind sie wegen ihrer minder grossen Flüchtigkeit leichter zu handhaben.

In allen Halogenderivaten kann das Halogen durch Rückwärtssubstitution wieder gegen Wasserstoff ersetzt werden, z. B. durch Natriumamalgam, durch Zinkstaub und Salzsäure oder Essigsäure (Nebenproducte s. B. 27, 443); oder durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (s. Bildungsweise B. 1, S. 44).

Auch Fluorverbindungen sind bekannt.

Bildungsweisen. 1. Durch *Substitution.*

Chlor und Brom wirken meist direct substituirend (s. S. 42). Bei den gasförmigen Kohlenwasserstoffen ist die Einwirkung schon in der Kälte eine sehr energische; so wirkt Chlor auf Methan leicht unter Explosion ein, so dass Verdünnung durch Kohlensäure nothwendig ist. Bei den höhermolecularen Kohlenwasserstoffen ist Erwärmen erforderlich.

Der Eintritt des ersten Halogenatoms erfolgt am leichtesten; die Schwierigkeit der Einführung wächst mit der Anzahl der bereits vorhandenen Halogenatome. Die Einwirkung des Halogens wird durch Sonnenlicht und durch Gegenwart von Jod erleichtert. Aus den höheren Kohlenwasserstoffen entstehen meist zwei isomere Monosubstitutionsproducte. Der erwähnte Zusatz von Jod dient zum Ueber-

tragen des Chlors, welches dadurch zu Dreifach-Chlorjod verflüssigt wird und als solches wirkt ($JCl_3 = JCl + Cl_2$). Zum Uebertragen von Chlor dienen auch Antimonpentachlorid oder Eisen (letzteres auch von Brom und Jod, B. 18, 2017; Ann. 231, 195; B. 24, 4249). Zur durchgreifenden Chlorirung sättigt man bei Jodgegenwart wiederholt mit Chlor und erhitzt im Rohre auf höhere Temperatur. Ueber Gesetzmässigkeiten bei der Substituirung s. B. 26, 2432.

Aus Methan entstehen der Reihe nach alle Substitutionsproducte bis zu CCl_4.

Aethan liefert zunächst Chloräthyl, C_2H_5Cl, dann Aethylenchlorid, $C_2H_4Cl_2$ (B. 24, 4247) u. s. f., schliesslich C_2Cl_6.

Aus Propan entsteht zunächst Normalpropylchlorid, C_3H_7Cl, schliesslich C_3Cl_8. Letzteres zerfällt bei durchgreifender Chlorirung in C_2Cl_6 und CCl_4, das Perchloräthan desgleichen in 2 Mol. CCl_4. Beim Versuch einer durchgreifenden Chlorirung von Butan und höheren Kohlenwasserstoffen tritt stets ein analoger Zerfall des Molecüls ein.

Bei durchgreifender Chlorirung oder Bromirung entstehen nebenher leicht Hexachlor- oder -brombenzol.

Jod wirkt selten direct substituirend ein, da bei eventueller Substitution Jodwasserstoff entstehen müsste, welcher dann nach S. 44 wieder rückwärts substituiren würde. Zum Eintritt einer Reaction ist daher der entstehende Jodwasserstoff durch Jodsäure oder Quecksilberoxyd zu entfernen. Die Jodsubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe werden meist indirect (nach 2. oder 3.) gewonnen.

2. Aus *ungesättigten Kohlenwasserstoffen.*

Dieselben verbinden sich nach S. 56 leicht mit Halogen oder Halogenwasserstoff.

Auf diese Weise entstehen natürlich keine Methanderivate.

Aethylen giebt mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff: Aethylchlorid, -bromid, -jodid, also Monosubstitutionsproducte des Aethans. Mit Chlor etc. giebt es Bisubstitutionsproducte.

Die durch Chlor entstehende Verbindung $C_2H_4Cl_2$ heisst Aethylenchlorid und ist *isomer* mit dem aus Aldehyd durch Chlorphosphor entstehenden Aethylidenchlorid. (Erklärung dieser Isomerie s. S. 75.)

Propylen vereinigt sich mit Jodwasserstoff zu Isopropyljodid, C_3H_7J, welches durch Abspaltung von Jodwasserstoff wieder in Propylen übergeführt wird. Dasselbe Propylen entsteht aber auch aus einer dem Isopropyljodid *isomeren* Verbindung, dem normalen Propyljodid (wie natürlich auch aus dem

oben erwähnten normalen Propylchlorid) durch Jod- (resp. Chlor-) wasserstoff-Abspaltung, so dass indirect das normale Propyljodid (-chlorid) in das Isopropyljodid überführbar ist (s. S. 73). Analog entstehen aus den drei Butylenen zwei Butyljodide, nämlich secundäres und tertiäres Butyljodid, und diese, wie die zwei anderen ausserdem existirenden Butyljodide (s. S. 74) liefern durch alkoholische Kalilauge umgekehrt jene Butylene, so dass die beiden letzteren Butyljodide in die beiden ersteren isomeren Jodide überführbar sind. Weiteres S. 74.

Wie das Studium der Constitution der entstandenen Verbindungen zeigt, tritt das Halogen bei diesen additionellen Reactionen stets an dasjenige Kohlenstoffatom, an welches die wenigsten Wasserstoffatome gebunden sind, z. B.:

$$CH_3—CH=CH_2 + HJ = CH_3—CHJ—CH_3$$
(nicht $CH_3—CH_2—CH_2J$);

es entstehen daher von C_3H_7X an so nur „secundäre" und „tertiäre" Verbindungen.

Die Namen „primäre, secundäre, tertiäre" Verbindungen beziehen sich auf die Namen der betreffenden (primären, secundären und tertiären) Alkohole, aus welchen erstere nach Bildungsweise 3. a) erhalten werden können.

3. Aus *sauerstoffhaltigen Verbindungen.*

a) Aus den Alkoholen $C_nH_{2n+1}.OH$. In diesen kann das Hydroxyl, OH (s. S. 18 und 82), leicht gegen Chlor, Brom, Jod unter dem Einfluss von Halogenwasserstoffsäure ausgetauscht werden, z. B.:

$$C_2H_5OH + BrH = C_2H_5Br + H_2O.$$

Bei solchem Austausch nimmt das Halogen die Stelle des Hydroxyls ein, so dass die Constitution der Halogenproducte derjenigen der verwendeten Alkohole entspricht.

Bei der Einwirkung dieser Säuren tritt indessen ein Gleichgewichtszustand ein, da auch im umgekehrten Sinne obiger Gleichung eine Reaction vor sich geht; man muss daher zur Darstellung einen grossen Ueberschuss von Halogenwasserstoff anwenden (z. B. mit dem Gas sättigen, in eine Röhre einschmelzen und erhitzen), oder das sich bildende Wasser durch Schwefelsäure oder Chlorzink wegnehmen etc.

Chlormethyl und -äthyl werden leicht durch Destillation des betr. Alkohols mit Kochsalz und Schwefelsäure, oder durch Ein-

leiten von Salzsäuregas in den erhitzten Alkohol, in welchem das halbe Gewicht Zinkchlorid gelöst ist, erhalten (*Groves*).

Zum Austausch von Hydroxyl gegen Chlor sind ferner die Chlorverbindungen des Phosphors verwendbar, welche sich mit Alkoholen ähnlich wie mit Wasser umsetzen:

$$P\,Cl_3 + 3\,HOH = P(OH)_3 + 3\,HCl;$$
$$P\,Cl_3 + 3\,C_2H_5OH = P(OH)_3 + 3\,C_2H_5Cl.$$

Besonders häufig wird zu diesem Zwecke Fünffach-Chlorphosphor benutzt, welcher dabei in der Regel in Phosphoroxychlorid übergeht:

$$PCl_5 + C_2H_5.OH = C_2H_5Cl + HCl + POCl_3.$$

Auch Phosphoroxychlorid wird zuweilen angewendet.

Besonders wichtig ist die Verwendung von Halogenverbindungen des Phosphors zur Darstellung der Brom- und Jodverbindungen. Man braucht erstere zu diesem Zwecke nicht vorher darzustellen, sondern lässt Phosphor und Brom oder Jod bei Gegenwart des Alkohols langsam zusammentreten:

$$3\,CH_3.OH + P + 3\,J = 3\,CH_3J + PO_3H_3.$$

b) Auch aus mehrwerthigen Alkoholen erhält man Halogensubstitutionsproducte, z. B. aus Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$, durch Phosphorpentachlorid Trichlorhydrin, $C_3H_5Cl_3$, oder durch Jod und Phosphor je nach den Bedingungen (S. 74) Isopropyljodid, C_3H_7J, oder Allyljodid, C_3H_5J. Aus Mannit, $C_6H_8(OH)_6$, entsteht durch Jodwasserstoff Hexyljodid, $C_6H_{13}J$, indem Jodwasserstoff gleichzeitig reducirend wirkt.

c) Aus Aldehyden und Ketonen (s. d.) entstehen durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid Dichlorsubstitutionsproducte, z. B. Aethylidenchlorid, $C_2H_4Cl_2$, aus Aldehyd, C_2H_4O; Acetonchlorid, $C_3H_6Cl_2$, aus Aceton, C_3H_6O.

d) Auch aus Säuren sind zuweilen Halogensubstitutionsproducte durch Austausch von O und OH gegen drei Chloratome dargestellt worden.

4. Die Chlor- und Bromverbindungen entstehen öfters aus den Jod- bezw. auch Bromverbindungen, indem man durch Behandeln mit einem stärkeren Halogen das schwächere aus ihnen *verdrängt*, so z. B. Isopropylbromid aus Isopropyljodid; CH_2Br_2 aus CH_2J_2; auch durch Behandlung mit Mercurichlorid oder Stannichlorid, auch wohl rauchender Salzsäure, also durch doppelten *Austausch*. Umgekehrt lassen sich die Chlor- oder

Bromverbindungen in Jodverbindungen überführen durch Erhitzen mit Jodnatrium, z. B. in alkoholischer Lösung (B. **18**, 519), Jodkalium, trockenem Jodcalcium (B. **16**, 392), ferner durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure.

Fluorverbindungen entstehen analog aus Fluorsilber und Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylenchlorid oder Jodalkyl.

5. Durch directe Vereinigung von Kohlenstoff und Fluor vermag Fluorkohlenstoff, CF_4, zu entstehen.

6. *Specielle Bildungsweisen*, s. CH_3Cl, $CHCl_3$, CHJ_3.

1. Monosubstitutionsproducte.

1. *Methylverbindungen*, CH_3X. **Chlormethyl** (Chlormethan), CH_3Cl (*Dumas* und *Peligot*, aus CH_4O, 1836). Darstellung aus Methylalkohol, Chlorzink und Salzsäure, s. S. 70; ferner durch Destillation der Schlempe der Zuckerfabriken und Erhitzen des gebildeten salzsauren Trimethylamins, $N(CH_3)_3.HCl$, auf 360° (*Vincent*). Farbloses, ätherisch riechendes Gas. Siedepunkt —22°. In Wasser wenig löslich (4 Vol. in 1 Vol.), leichter löslich in Weingeist. Verwendung zur Kälteerzeugung, zur Extraction von Blumenparfüms, in der Farbstoffindustrie zur Methylirung von Farbstoffen. Brennt mit grün gesäumter Flamme.

Methylbromid, CH_3Br (*Bunsen* 1844 aus Kakodylverbindungen). Darstellung aus Methylalkohol, Phosphor und Brom. Siedepunkt + 4,5°, Specif. Gew. 1,73 bei 0°. Riecht wie Chlormethyl angenehm ätherisch, an Chloroform erinnernd; schmeckt brennend, und ist nur schwierig brennbar.

Methyljodid, CH_3J (*Dumas* und *Peligot*). Darstellung aus Methylalkohol, Phosphor und Jod. Siedepunkt 44°, Specif. Gew. 2,27 bei 25°. Wird es mit der 16-fachen Menge Wasser auf 100° erhitzt, so entstehen Methylalkohol und Jodwasserstoff. Nur schwierig entzündlich.

2. *Aethylverbindungen*, C_2H_5X. **Aethylchlorid** (Chloräthan), C_2H_5Cl (*Basilius Valentinus*: „Spiritus salis et vini", oder „versüsster Weingeist"). Bildung aus Aethan durch Chlor (*Schorlemmer*) s. S. 48 und 69. Darstellung nach *Groves* (1874) s. S. 71. Entsteht bei der Fabrikation des Chlorals als Nebenproduct. Leicht condensirbares Gas (Siedepunkt + 12°), das mit grün gesäumter Flamme brennt. Wirkt als lokales Anästheticum, auch im Gemenge mit Methylchlorid („Chloryl").

Aethylbromid, C_2H_5Br (*Serullas* 1827). Darstellung aus Alkohol durch Phosphor und Brom, auch durch Bromkalium und Schwefelsäure. Brennt mit schön grüner, nicht russender Flamme, welche Bromdämpfe ausstösst. Wirkt wie Aether als Anästheticum.

Aethyljodid, C_2H_5J (*Gay-Lussac* 1815). Darstellung aus Alkohol (von 90 Proc.), Phosphor und Jod. Farblose, eigenthümlich ätherisch und etwas lauchartig riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Siedepunkt 72°, Specif. Gew. 1,94. In Wasser fast unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar, nur schwierig entzündlich. Wird es mit Wasser auf 100° erhitzt, so setzt es sich zu Alkohol und Jodwasserstoff um, analog Jodmethyl. Chlor verwandelt es in Chloräthyl, Brom in Bromäthyl. Am Licht scheidet es Jod aus. Verwendung zu Inhalationen bei Asthma.

Aethylfluorid, C_2H_5F. Bei —48° flüssiges Gas von ätherischem Geruch, das mit blauer Flamme brennt und Glas nicht angreift.

3. *Propyl- und Isopropylverbindungen*, C_3H_7X.

Von den Verbindungen C_3H_7X existiren je zwei isomere Formen, die Normal-Propyl- und die Iso-Propylverbindungen, von denen die ersteren etwas höher sieden, als die entsprechenden letzteren. Jenen kommt die Constitutionsformel $CH_3–CH_2–CH_2X$ zu wegen ihrer Darstellbarkeit aus Normal-Propylalkohol (S. 92), letztere besitzen die Constitution $CH_3–CHX–CH_3$ wegen ihrer Ableitbarkeit vom Isopropylalkohol (S. 93) und damit vom Aceton (s. d.), von Substanzen, deren Constitution leicht zu ermitteln ist.

Auch der Theorie nach sind nur diese beiden Fälle möglich, da das Propan, $CH_3–CH_2–CH_3$, nur zwei Arten von Wasserstoffatomen enthält und gegen Halogen austauschen kann, nämlich 1) sechs, welche an die beiden Endkohlenstoffatome, und 2) zwei, welche an das mittelständige Kohlenstoffatom gebunden sind.

Uebergang der normalen in die Isoverbindungen siehe S. 69.

Normal-Propylchlorid, siehe S. 69 und Tabelle S. 67.

Normales Propylbromid geht bei 280° (unvollständig) in **Isopropylbromid** über. Desgleichen wandelt sich ersteres beim Erhitzen mit Bromaluminium direct in letzteres um; intermediär entsteht eine Aluminiumverbindung (*Kekulé-Schrötter*).

Das **Normalpropyljodid** entsteht aus dem zugehörigen Alkohol.

Physicalische Charaktere obiger Verbindungen s. Tab. S. 67.

Das **Isopropyljodid** („*o. N.*" Jod.2.propan) wird dargestellt aus Glycerin, Phosphor und Jod (s. S. 71; das dort erwähnte Allyljodid ist Zwischenproduct, ausserdem entsteht Propylen):

$$C_3H_5(OH)_3 + 3HJ - 3H_2O = (C_3H_5J_3) = C_3H_5J + J_2;$$
$$C_3H_5J + HJ = C_3H_6 + J_2;$$
$$C_3H_5J + 2HJ = C_3H_7J + J_2.$$

4. *Butylhalogenverbindungen*, C_4H_9X, existiren bereits in je vier isomeren Formen, die auch zum Theil im Siedepunkt beträchtlicher (bis 30°) unter einander differiren.

In der That lässt die Theorie die Existenz von vier Isomeren, z. B. Butyljodiden, vorhersehen. Vom Normal-Butan leiten sich ab:

a) $CH_3—CH_2—CH_2—CH_2J$ und b) $CH_3—CH_2—CHJ—CH_3$,
Normal-Butyljodid (*Linnemann*) **secundäres Butyljodid**
(Jod.1.butan) (Jod.2.butan)

dem entsprechend, dass auch in diesem Kohlenwasserstoffe zwei Arten von Wasserstoffatomen: a) an endständige und b) an mittelständige Kohlenstoffatome gebundene, vorhanden sind.

Vom Trimethylmethan, $CH{\equiv}(CH_3)_3$, leiten sich analog ab:

a) $\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!CH—CH_2J$ und d) $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CJ—CH_3$.

Isobutyljodid (*Wurtz*) **tertiäres Butyljodid** (*Butlerow*)
(Methyl.2.jod.3.propan) (Methyl.2.jod.2.propan).

Die *Constitution* dieser vier Verbindungen folgt u. A. aus derjenigen der zugehörigen vier Butylalkohole (S. 93), aus welchen sie sich durch Halogenwasserstoff (HJ) darstellen lassen.

Bezüglich der Umwandlung von a) in das Isomere b), und von c) in d) siehe S. 70. Das Isobutylbromid geht schon beim blossen Erhitzen auf 230 bis 240° in die tertiäre Verbindung über, was durch intermediäre Bildung von Butylen zu erklären ist.

Die *Isobutylverbindungen* sind am leichtesten darstellbar (aus Isobutylalkohol). Die *tertiären* zerfallen mit Wasser leicht in den zugehörigen Alkohol und Halogenwasserstoff, das Jodid schon in der Kälte. Constitution des tertiären Butyljodids s. auch S. 51.

5. Von *Isomeren* $C_5H_{11}X$, z. B. **Amylchlorid**, sind bereits acht denkbar (sechs Amylchloride sind bekannt). Unter ihnen sind hervorzuheben **Isoamylchlorid, -bromid** etc., Verbindungen, die man aus Isoamylalkohol erhält, und denen man die Constitution $(CH_3)_2{=}CH—CH_2—CH_2X$ (Methyl.2.Halogen.4.butan) zuschreibt.

6. Bekannt sind ferner analoge Verbindungen mit 6 bis 12 und mehr, sowie z. B. mit 16 und 30 Kohlenstoffatomen. Ein **secundäres Hexyljodid** (Jod.2.hexan), $CH_3—(CH_2)_3—CHJ—CH_3$, entsteht aus Mannit oder Dulcit durch Jodwasserstoff und Phosphor.

Cetylbromid und **-jodid**, $C_{16}H_{33}Br$, $C_{16}H_{33}J$, sind bei mittlerer Temperatur erstarrende Flüssigkeiten.

2. Bisubstitutionsproducte.

1. *Methylenverbindungen*, CH_2X_2. **Methylenchlorid** (Dichlormethan), CH_2Cl_2, **Methylenbromid**, CH_2Br_2, **Methylenjodid**, CH_2J_2, sind farblose Flüssigkeiten, welche man aus den Trihalogensubstitutionsproducten durch partielle Rückwärtssubstitution oder aus den Monosubstitutionsproducten durch weitere Einführung von Halogen erhält. Siehe Tabelle S. 67.

2. *Aethylen- und Aethylidenverbindungen*, $C_2H_4X_2$.

Verbindungen $C_2H_4X_2$ sind in je zwei isomeren Formen bekannt, welchen man die Constitutionsformeln:

$CH_2X—CH_2X$ und $CH_3—CHX_2$

Aethylenverbindungen Aethylidenverbindungen

zuschreibt.

Die *Aethylenverbindungen* entstehen aus dem Aethylen durch Addition von Halogen; sowie aus dem Glycol, $C_2H_4(OH)_2$ (s. d.) durch Halogenwasserstoff oder Halogenphosphor.

Aethylenchlorid (Dichlor.1.2.äthan), $C_2H_4Cl_2$ (Oel der holländischen Chemiker, 1795). Auch aus Aethylchlorid durch Chlorirung. Siedepunkt 84°.

Aethylenbromid (Dibrom.1.2.äthan), $C_2H_4Br_2$ (*Balard*), wird dargestellt durch Einleiten von Aethylen in kaltes Brom, und hat einen chloroformartigen Geruch. Schmelzpunkt + 9°, Siedepunkt 131°, Specif. Gew. >2. Giebt bei langem Erhitzen mit viel Wasser auf 100° oder mit Kaliumcarbonat Glycol, $C_2H_4(OH)_2$.

Aethylenjodid, $C_2H_4J_2$, ist fest und leicht zersetzlich.

Diese Verbindungen geben mit alkoholischem Kali Acetylen, und gehen durch Austausch der Halogenatome gegen Hydroxyle in Glycol über. Nun wird sich für letzteres die Constitution $HO.CH_2—CH_2.OH$ aus seinen Beziehungen zu Glycolchlor-

hydrin und Monochloressigsäure ergeben. Folglich sind auch im Aethylenchlorid etc. die beiden Halogenatome an die zwei verschiedenen Kohlenstoffatome gebunden.

Speciellerer Beweis: Man kann das Aethylenchlorid (durch Austausch von Chlor gegen Hydroxyl) überführen in das auch aus Glycol durch Salzsäure entstehende Glycolchlorhydrin, $C_2H_4(OH)Cl$, und dies oxydiren zu Monochloressigsäure:

$$C_2H_3ClO_2, = CH_2Cl—CO.OH \text{ (s. d.).}$$

Da nun in letzterer Hydroxyl und Chlor sich an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen befinden, so muss dasselbe auch beim Glycolchlorhydrin, also bezüglich der Chloratome beim Aethylenchlorid der Fall sein.

Die *Aethylidenverbindungen*, auch *Aethidenverbindungen* genannt, entstehen aus dem Aldehyd (Paraldehyd) durch Austausch des Sauerstoffs gegen Halogen mittelst Halogenphosphor.

Aethylidenchlorid, *Aethidenchlorid* (Dichlor.1.äthan), $CH_3.CHCl_2$, wird aus Aldehyd nach S. 71, bequemer mittelst Phosgen, $COCl_2$, ($CH_3—CHO + COCl_2 = CH_3—CHCl_2 + CO_2$) dargestellt. Es entsteht als Nebenproduct bei der Chloralbereitung. Sein Siedepunkt (57°) liegt niedriger, als der des Aethylenchlorides (84°). Es ist ein Anästheticum.

3. *Propylenverbindungen*, $C_3H_6X_2$. Verbindungen dieser Zusammensetzung entstehen aus Propylen durch Halogenaddition und haben dann unsymmetrische Constitution, z. B. **Propylenchlorid** (Dichlor.1.2.propan), $CH_3—CHCl—CH_2Cl$ (s. Tabelle).

Ihnen isomer sind die symmetrisch constituirten sog. *Trimethylenderivate* (entgegen ihrem Namen keine Derivate des ringförmigen „Trimethylens"), von denen das sog. **Trimethylenbromid** (Dibrom.1.3. propan), $CH_2Br—CH_2—CH_2Br$, synthetisch aus Allylbromid durch Addition von Bromwasserstoff entsteht (*Erlenmeyer*):

$$CH_2=CH—CH_2Br + HBr = CH_2Br—CH_2—CH_2Br.$$

4. **Tetramethylenbromid**, $CH_2Br–CH_2–CH_2–CH_2Br$, S.-P. 189°,

5. **Pentamethylenbromid**, $CH_2Br(–CH_2)_3–CH_2Br$, S.-P. 205° sind gleichfalls bekannt (B. 22, R. 489); desgl.

6. **Hexamethylenbromid** (B. 27, 216).

3. Trisubstitutionsproducte.

Chloroform (Trichlormethan), $CHCl_3$ (1831 *Liebig* u. *Soubeiran*, Formel festgestellt durch *Dumas* 1835).

Bildung. Aus Methan und Methylchlorid nach S. 68.

Darstellung. 1. Aus Alkohol, sowie aus Aceton durch Erwärmen mit Chlorkalk und Wasser. Aus Alkohol dürfte hierbei intermediär (durch Einwirkung von Chlor) Chloral entstehen.

2. Aus Chloral oder Chloralhydrat (s. d.) durch Erwärmen mit wässerigen Alkalien, neben ameisensaurem Alkali:

$$CCl_3—CHO + NaOH = CHCl_3 + HCO_2Na.$$

Letztere Darstellungsweise liefert das reinste Chloroform.

Eigenschaften. Farblose Flüssigkeit von eigenthümlich ätherischem Geruch und süsslichem Geschmack. In Wasser kaum löslich, unter -70^0 starr, bei $+61{,}2^0$ siedend. Specif. Gew. 1,527. Es löst Fette, Harze, Kautschuk, Jod (purpurfarben) etc. Es ist ein wichtiges Anästheticum (*Simpson*, Edinburg 1848).

Chromsäure führt es in Phosgen über. Kaliumamalgam bewirkt die Bildung von Acetylen. Kali zersetzt es zu ameisensaurem und salzsaurem Salz:

$$CHCl_3 + 4KOH = HCO_2K + 3KCl + 2H_2O.$$

Durch Ammoniak bei Rothgluth entstehen Cyanwasserstoff und Salzsäure:

$$CHCl_3 + NH_3 = CHN + 3HCl.$$

Empfindlicher *Nachweis* des Chloroforms durch die Carbylaminreaction (s. Isonitrile).

Bromoform, $CHBr_3$, ist zuweilen im käufl. Brom enthalten.

Jodoform (Trijodmethan), CHJ_3 (*Serullas* 1822; Formel durch *Dumas* festgestellt). *Darstellung* durch Erwärmen von Alkohol mit Jod und Alkali oder Alkalicarbonat:

$$C_2H_5OH + 8J + 6KOH = CHJ_3 + \underset{\text{ameisensaures Kali}}{HCO_2K} + 5KJ + 5H_2O,$$

oder durch Electrolyse einer alkoholischen Jodlösung. Es entsteht auch aus Aceton, Aldehyd, Milchsäure (überhaupt aus Verbindungen, welche die Gruppe $CH_3–CH(OH)–C$ oder $CH_3–CO–C$ enthalten, *Lieben*), durch Alkali und Jod.

Eigenschaften. Gelbe hexagonale Tafeln; Schmelzpunkt 119^0. Enthält nur 0,25 Proc. Wasserstoff; daher wurde der Wasserstoffgehalt früher übersehen. Geruch eigenartig. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Wichtiges Antisepticum.

Fluoroform, CHF_3, ist gasförmig. Bildung s. S. 72.

Methylchloroform (Trichlor.1.äthan), $CH_3—CCl_3$, das Trichlorid der Essigsäure, wirkt ebenfalls als Anästheticum.

Glycerylchlorid (Trichlor.1.2.3.propan), $C_3H_5Cl_3$, Trichlorhydrin, erhält man aus Glycerin und Chlorphosphor; ferner aus Allylchlorid und Chlor. S.-P. 158°.

Tribromhydrin, $C_3H_5Br_3$, ist gleichfalls bekannt; nicht hingegen die Jodverbindung $C_3H_5J_3$, welche in statu nascendi, beim Versuch, sie aus Glycerin durch Jod und Phosphor darzustellen, in Allyljodid, C_3H_5J, und Jod zerfällt (s. S. 71 u. 74).

4. Höhere Substitutionsproducte.

Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4. Siedepunkt 77°. Farblose Flüssigkeit. Darstellbar aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff und Chlor.

Tetrabromkohlenstoff, CBr_4. Tafeln, unzersetzt siedend.

Tetrajodkohlenstoff, CJ_4, rubinähnliche Krystalle.

Tetrafluorkohlenstoff, CF_4, ist synthetisch aus Lampenruss und Fluor darstellbar und bildet ein farbloses, bei mässigem Druck condensirbares Gas.

Perchloräthan (Hexachloräthan), C_2Cl_6, rhombische Tafeln von campherartigem Geruch. Schmilzt und siedet bei 185°.

B. Halogenderivate der ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Hierhin gehörige Verbindungen werden erhalten:

1) Aus Halogenderivaten der gesättigten Kohlenwasserstoffe durch partielle Entziehung von Halogenwasserstoff:

$$C_2H_4Br_2 - HBr = C_2H_3Br.$$

2) Durch unvollständige Sättigung wasserstoffärmerer Kohlenwasserstoffe mit Halogen oder Halogenwasserstoff, z. B.:

$$C_2H_2 + HBr = C_2H_3Br.$$

3) Aus Halogenadditionsproducten ungesättigter Säuren durch Behandlung mit Kaliumcarbonat:

$$\underset{\text{Crotonsäurebichlorid}}{C_4H_6Cl_2O_2} = \underset{\alpha\text{-Chlorpropylen}}{C_3H_5Cl} + HCl + CO_2.$$

4) Die Allylverbindungen C_3H_5X entstehen aus Allylalkohol und Halogenwasserstoff resp. -phosphor.

Diese ungesättigten sind den entsprechenden gesättigten Substitutionsproducten sehr ähnlich, nur vermögen sie als Derivate ungesättigter Kohlenwasserstoffe noch Halogen oder Halogen-

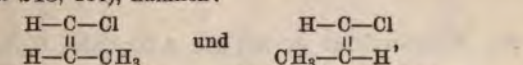
wasserstoff zu addiren, und existiren in geometrisch isomeren Modificationen. — Zu erwähnen sind:

Bromäthylen (-äthen), *Vinylbromid*, C_2H_3Br, $= CH_2{=}CHBr$.

Allylchlorid, -bromid, -jodid (Halogen.3.Propen.1), $CH_2{=}CH{-}CH_2X$.

Diese Verbindungen sind von Wichtigkeit wegen ihrer Beziehung zu den in der Natur sich findenden Allylverbindungen, nämlich Senföl und Knoblauchöl. Das Jodid wird aus Glycerin, Jod und Phosphor (s. o.) dargestellt, und daraus mittelst Quecksilberchlorid das Chlorid.

Ihnen isomer sind die **Propylenverbindungen**, z. B. **α-Chlorpropylen** (Chlor.1.Propen.1), $CHCl{=}CH{-}CH_3$, welches aus Crotonsäurebichlorid nach Bildungsweise 3) entsteht. Hierbei bilden sich die beiden von der Theorie vorausgesehenen stereochemischen Isomeren (*Wislicenus*, A. 248, 281), nämlich:



α-Chlorpropylen — Iso-α-Chlorpropylen

welche sich durch ihre verschiedene Reactionsfähigkeit und auch etwas durch ihren Siedepunkt unterscheiden.

Ein Aehnliches gilt für homologe Verbindungen.

Perchloräthylen, C_2Cl_4, ist eine farblose Flüssigkeit; S.-P. 121°;

Chloracetylen (Chloräthin), C_2HCl, ein selbstentzündliches Gas.

Bromacetylen, C_2HBr, ein an der Luft entzündliches Gas, verbrennt mit purpurfarbener, stark russender Flamme.

Halogenverbindungen, welche mehrere verschiedene Halogene enthalten, sind gleichfalls bekannt.

III. Einwerthige Alkohole.

Als Alkohole bezeichnet man sauerstoffhaltige Verbindungen neutraler Reaction, welche mit Säuren ähnlich wie Basen unter Wasseraustritt zu Verbindungen zusammentreten können, welche letzteren den Salzen analog zusammengesetzt sind und „Ester" oder „zusammengesetzte Aether" genannt werden; z. B.:

$$C_2H_5.OH + NO_2.OH = C_2H_5.(O.NO_2) + H_2O.$$

Alkohole sind ferner durch Oxydation leicht in sauerstoffreichere resp. wasserstoffärmere Verbindungen (Aldehyde, Ketone, Säuren) überführbar, sie werden durch Halogene nicht substituirt, sondern oxydirt u. s. w.

Der Theorie nach leiten sich die Alkohole von den Kohlenwasserstoffen durch Eintritt von Hydroxyl an die Stelle von Wasserstoff ab (s. S. 26 u. 82).

Analog den ein- und mehrwerthigen Basen kennt man auch ein-, zwei-, drei- etc. -werthige Alkohole, je nach der Anzahl von Molecülen einbasischer Säuren, welche mit einem Molecül des Alkohols sich zu einem Ester vereinigen können.

Die mehrwerthigen Alkohole, z. B. Glycol, $C_2H_4(OH)_2$, Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$, Mannit, $C_6H_8(OH)_6$, werden erst später abgehandelt.

Die einwerthigen Alkohole können wiederum gesättigte oder ungesättigte sein, entsprechend den ihnen zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffen. Die ungesättigten sind den gesättigten ganz ähnlich, indess durch ihre Additionsfähigkeit von ihnen verschieden.

A. Einwerthige gesättigte Alkohole, $C_nH_{2n+1}.OH$.

(Siehe Tabelle a. f. S.)

Die niedrigsten Glieder dieser Reihe sind farblose, leicht bewegliche Flüssigkeiten, die mittleren sind mehr ölig, die höchsten, vom Dodecylalkohol, $C_{12}H_{25}OH$, an, bei gew. Temperatur fest und paraffinähnlich. Gasförmige Alkohole sind unbekannt. Bei analoger Constitution (s. u.) erhöht sich der Siedepunkt ziemlich regelmässig, bei den Anfangsgliedern um etwa 19°, später um eine geringere Zahl.

Die Anfangsglieder der Reihe sind mit Wasser mischbar, die Löslichkeit in Wasser nimmt aber schnell ab: so ist Butylalkohol erst in 12 Thln., Amylalkohol, $C_5H_{12}O$, in 40 Thln. Wasser (also nur noch wenig) löslich. Die höheren Glieder sind in Wasser nicht mehr löslich. Erstere werden aus der wässerigen Lösung durch Salze, z. B. Kaliumcarbonat oder Chlorcalcium, ausgeschieden („ausgesalzen").

Das specifische Gewicht ist stets <1. Die höchsten Glieder (über C_{16}) sind nur noch im Vacuum unzersetzt destillirbar; bei gewöhnlichem Druck zerfallen sie in Olefine und Wasser. Die niedrigen Glieder besitzen einen weingeistigen, die etwas höheren (C_5) einen fuseligen Geruch und brennenden Geschmack; die höchsten Glieder sind paraffinähnlich, geschmack- und geruchlos.

Einwerthige gesättigte Alkohole, $C_nH_{2n+1}OH$.

		mögl.	bek.	Sm.-P.	S.-P.
Methylalkohol	CH_3OH	1	1		66°
Aethylalkohol	C_2H_5OH	1	1	—130°	78°
Propylalkohole:	C_3H_7OH	2	2		
1) normaler P.	C—C—C* [1]				97°
2) Isopropylalkohol . .					83°
Butylalkohole:	C_4H_9OH	4	4		
1) normaler primärer B.	C—C—C—C*				117°
2) Isobutylalkohol . . .					108°
3) Methyläthylcarbinol .					99°
4) Trimethylcarbinol .				+ 25°	83°
Amylalkohole:	$C_5H_{11}OH$	8	8		
1) normaler A.	C—C—C—C—C*				137°
2) Gährungs-A.					131°
3) Methylpropylcarbinol					118°
etc.					

		Sm.-P.	S.-P.
Hexylalkohole . .	$C_6H_{13}OH$		157°
Heptylalkohole .	$C_7H_{15}OH$		175°
Octylalkohole . .	$C_8H_{17}OH$		191°
Nonylalkohole . .	$C_9H_{19}OH$	— 5°	213°
Decylalkohole . .	$C_{10}H_{21}OH$	7°	{119° [2]
Dodecylalkohole .	$C_{12}H_{25}OH$	24°	{143°
Tetradecylalkohole	$C_{14}H_{29}OH$	38°	{167°
Hexadecylalkohole (Cetylalkohole)	$C_{16}H_{33}OH$	49°	{189°
Octadecylalkohole	$C_{18}H_{37}OH$	59°	{210°
Cerylalkohol . . .	$C_{27}H_{55}OH$	79°	
Myricylalkohol . .	$C_{30}H_{61}OH$ (?)	85°	

[1]) Das * giebt die Stellung des Hydroxyls an.

[2]) { = unter 15 mm Druck; die Siedepunkte von C_6 an beziehen sich auf die normalen primären Alkohole (s. u.).

Constitution und Isomerien; Eintheilung der Alkohole. Von C_3H_8O an sind die Alkohole vielfach in verschiedenen *isomeren* Modificationen bekannt; so giebt es zwei Propylalkohole, vier Butylalkohole, acht Amylalkohole etc.

Nur ein Theil dieser Alkohole ist durch Oxydation in *Säuren*, $C_nH_{2n}O_2$, *mit gleich vielen Kohlenstoffatomen* überführbar, wobei als Zwischenproducte *Aldehyde*, $C_nH_{2n}O$, entstehen. Man nennt solche Alkohole **primäre**: z. B. primärer Propylalkohol, primärer Butyl- und Isobutylalkohol etc.

Eine andere Classe von Alkoholen ist *nicht* zu Säuren mit gleich vielen Kohlenstoffatomen oxydirbar, vielmehr entstehen bei der Oxydation zunächst, durch Austritt von zwei Atomen Wasserstoff, *Ketone*, $C_nH_{2n}O$, z. B. aus Isopropylalkohol Aceton, C_3H_6O. Solche Alkohole heissen **secundäre**: z. B. secundärer Butylalkohol. Durch weitere Oxydation geben die Ketone zwar Säuren, aber *nicht von gleichem*, sondern stets von *geringerem* Kohlenstoffatomgehalt, also unter Zerfall der Kohlenstoffkette.

Die dritte Classe von Alkoholen endlich, die **tertiären**, z. B. tertiärer Butylalkohol, vermögen durch Oxydation weder Aldehyde, noch Ketone, noch Säuren mit gleich vielen Kohlenstoffatomen zu bilden. Auch die tertiären Alkohole sind indessen zu Ketonen oder Säuren, aber *nur* zu solchen von *geringerem Kohlenstoffatomgehalt*, oxydirbar.

Constitution der Alkohole. In den einwerthigen Alkoholen spielt ein Wasserstoffatom eine andere Rolle, als die anderen. So ist es ersetzbar gegen Metalle (K, Na), und gegen Säureradicale; es tritt bei der Einwirkung von Halogenwasserstoff zugleich mit dem Sauerstoffatom (als Wasser) aus, während die anderen Wasserstoffatome unangegriffen bleiben etc. Man nennt dieses Wasserstoffatom, welches auch schon in der Typentheorie (s. S. 14) von den anderen unterschieden wurde, das typische oder extraradicale Wasserstoffatom. Es ist *nicht direct*, sondern durch *Vermittelung* des *Sauerstoffs* an Kohlenstoff gebunden, was auch daraus hervorgeht, dass die Alkohole aus den Monohalogensubstitutionsproducten der gesättigten Kohlenwasserstoffe darstellbar sind (s. S. 84). Dies ist für den Aethylalkohol bereits S. 18 genauer dargelegt worden.

Die Alkohole enthalten folglich ein Hydroxyl, OH, und somit ist ihre allgemeine Constitutionsformel $(C_nH_{2n+1}).OH$.

Der Theorie nach kann nun dieses Hydroxyl in einem Kohlenwasserstoffe entweder an die Stelle eines Wasserstoffatoms einer Methylgruppe treten: alsdann entsteht ein Alkohol, der die Gruppe $-CH_2.OH$ (Kohlenstoff einmal an anderen Kohlenstoff gebunden) enthält, z. B. CH_3-CH_2OH. Oder es kann ein Wasserstoffatom einer Methylengruppe $=CH_2$ ersetzt werden gegen Hydroxyl, so dass die entstehenden Verbindungen die Atomgruppe $=CH.OH$ (Kohlenstoff zweimal an andere Kohlenstoffatome gebunden) besitzen. Endlich ist es möglich, dass in den Kohlenwasserstoffen mit verzweigter Kohlenstoffkette der Wasserstoff einer Methingruppe $\equiv CH$ (S. 29) ersetzt wird gegen Hydroxyl; die so entstehenden Verbindungen enthalten alsdann die Gruppe $\equiv C.OH$, in welcher der Kohlenstoff mit seinen übrigen drei Affinitäten an andere Kohlenstoffatome gebunden ist.

Nun sieht man leicht, dass eine Gruppe $-C\lessdot^{H_2}_{O.H}$ durch weitere Einführung von Sauerstoff schliesslich in die Gruppe $-C\lessdot^{O}_{O.H}$ übergehen kann. Diese letztere Gruppe, *Carboxyl* genannt, ist nun in den durch Oxydation der primären Alkohole entstehenden Säuren $C_nH_{2n}O_2$, gleich $C_{n-1}H_{2n-1}.CO_2H$, wie später nachzuweisen, enthalten.

Folglich sind es die **primären** Alkohole, in denen die Atomgruppe $-CH_2.OH$ enthalten ist.

Die Gruppe $CH.OH$ kann durch weitere Einführung von Sauerstoff in die Gruppe $=C=O$ $\left(\text{gleich } =C\lessdot^{OH}_{OH} \text{ minus } H_2O\right)$ übergehen, welche Atomgruppirung den Ketonen (s. d.) eigenthümlich ist. Eine weitere Einführung von Sauerstoff resp. Hydroxyl, wodurch Säuren (Gruppe $-CO.OH$) entstehen würden, ist in diesem Falle, da Kohlenstoff vierwerthig, *nicht* ohne Sprengung von Kohlenstoffbindungen, d. i. Kohlenstoffabspaltung, möglich. Da es nun die secundären Alkohole sind, welche durch Oxydation Ketone, aber keine Säuren mit gleich vielen Kohlenstoffatomen liefern, so kommt die Gruppe $=CH.OH$ den **secundären** Alkoholen zu.

Die Atomgruppirung $\equiv C.OH$ endlich enthält schon das Maximum von Sauerstoff, welches von einem Kohlenstoffatom, das mit drei anderen Kohlenstoffatomen zusammenhängt, gebunden

werden kann. Eine diese Atomgruppe enthaltende Verbindung kann also durch Oxydation nicht in Aldehyde, Säuren oder Ketone mit gleich vielen Kohlenstoffatomen im Molecül übergehen. Wenn dennoch durch Oxydation zu der Gruppe $\equiv C.OH$ weiterer Sauerstoff hinzugeführt wird, so kann dieses wieder nur dadurch geschehen, dass die Bindung eines anderen Kohlenstoffatoms gelöst, dass also die Kohlenstoffkette gesprengt wird, wodurch dann zwar Säuren (resp. Ketone) entstehen können, aber nicht mehr solche mit derselben Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molecül. Da dies das Verhalten der tertiären Alkohole ist, so kommt ihnen die Gruppe $\equiv C.OH$ zu.

So findet die Existenz der drei Classen von Alkoholen durch die Theorie ihre befriedigendste Erklärung.

Die secundären und tertiären Alkohole sind von *Kolbe* (1864) schon theoretisch vorausgesehen worden. (Ann. 132, 102.)

Unter den isomeren Alkoholen besitzen die primären den höchsten, die tertiären den niedrigsten Siedepunkt. Bei ihren Estern wiederholt sich diese Regelmässigkeit. Die tertiären haben unter ihren Isomeren den höchsten Schmelzpunkt und sind daher früher fest.

Vorkommen. Verschiedene Alkohole sind in der Natur beobachtet worden, und zwar gebunden an organische Säuren als Ester, in ätherischen Oelen und Wachsarten; so der Methylalkohol, Aethylalkohol (diese auch frei), Butylalkohol, Hexylalkohol, Octylalkohol, ferner die Alkohole mit 16, 27 und 30 Kohlenstoffatomen.

Bildungsweisen. I. Allgemeine. 1. Aus den *Estern* durch Kochen mit Alkalien oder Säuren, oder durch Ueberhitzen mit Wasser (siehe „Ester"), z. B.:

$$CH_3.O.(C_7H_5O_2) + KOH = CH_3OH + C_7H_5O_2.OK.$$

Salicylsäuremethylester — Methylalkohol — Salicylsaures Kali

Man bezeichnet diese Reaction als „*Verseifung*" oder „Hydrolyse".

Einige Ester, so z. B. Aethylschwefelsäure, zerfallen schon beim Erwärmen mit Wasser:

$$C_2H_5.O.SO_3H + H_2O = C_2H_5.OH + SO_4H_2.$$

2. Aus den *Halogenverbindungen*, $C_nH_{2n+1}X$:

a) Durch Erwärmen derselben (besonders der Jodide) mit überschüssigem Wasser auf 100°:

$$C_2H_5J + H.OH = C_2H_5.OH + HJ.$$

Tertiäre Jodide setzen sich schon in der Kälte um.

Bei Anwendung von wenig Wasser tritt ein Gleichgewichtszustand ein (S. 70).

b) Häufig durch Digeriren mit feuchtem Silberoxyd, welches hier wie das unbekannte Hydrat AgOH reagirt, oder durch Kochen mit Bleioxyd und Wasser, z. B.:

$$C_2H_5J + Ag.OH = C_2H_5.OH + AgJ.$$

Die Halogenverbindungen $C_nH_{2n+1}X$ können auch als *Halogenwasserstoffester der Alkohole* bezeichnet werden (s. Ester). Bildungsweise 2. fällt daher eigentlich mit 1. zusammen.

c) Durch Erhitzen mit Silberacetat oder Kaliumacetat wird zunächst ein Essigsäure-Ester des betr. Alkohols dargestellt (doppelter Austausch), und dieser dann verseift, z. B.

$$C_2H_5J + AgO.(C_2H_3O) = C_2H_5.O.C_2H_3O + AgJ.$$
$$C_2H_5.O.(C_2H_3O) + HOK = C_2H_5.OH + (C_2H_3O).OK.$$

3. Aus den *Paraffinen* und *Olefinen*, indem man dieselben zunächst in Halogenverbindungen $C_nH_{2n+1}X$ überführt (s. 2.).

Da die aus den Olefinen erhaltenen Halogenverbindungen ihr Halogen an demjenigen Kohlenstoffatome enthalten, welches die geringste Zahl von Wasserstoffatomen gebunden hält (s. S. 70), so sind die daraus darstellbaren Alkohole von C_3 an secundäre oder tertiäre.

4. Aus *Kohlenhydraten* (Traubenzucker) durch Gährung mittelst Hefepilzen entstehen die Alkohole mit 2, 3, 4 und 5 (unter Umständen auch mit 6) Kohlenstoffatomen; s. S. 89.

4a. Aus Glycerin wie aus Kohlenhydraten entstehen ferner durch Schizomyceten-Gährung Alkohole mit 2, 3 und 4 Kohlenstoffatomen (*Fitz*).

5. Aus primären *Aminen* entstehen durch Behandeln mit salpetriger Säure[1]) die Salpetrigsäure-Ester der Alkohole:

$$\begin{matrix} C_2H_5 & | & NH_2 \\ +\ HO & | & NO \end{matrix} = C_2H_5OH + N_2 + H_2O.$$

6. Aus *mehrwerthigen Alkoholen* durch partielle Einwirkung von Halogenwasserstoff und Rückwärtssubstitution der entstehenden Verbindungen, z. B.:

$C_3H_5(OH)_3$ (Glycerin) $+ 2HCl = C_3H_5(OH)Cl_2$ (Dichlorhydrin) $+ 2H_2O$;
$C_3H_5(OH)Cl_2 + 2H_2 = C_3H_7OH$ (Isopropylalkohol) $+ 2HCl$.

II. Specielle Bildungsweisen. 1. Primäre Alkohole entstehen aus den *Aldehyden* $C_nH_{2n}O$ durch Reduction mit Natrium-

---

[1]) Der Bequemlichkeit wegen wird statt $N_2O_3 + H_2O$ die Formel des hypothetischen Salpetrigsäurehydrats, $NO_2H = NO.OH$, verwendet.

amalgam und sehr verdünnter Schwefelsäure (*Wurtz*); oder durch Eisessig und Zinkstaub (wobei die Essigsäureester der Alkohole entstehen); so z. B.: $C_2H_4O + 2H = C_2H_6O$.

1a. Desgleichen bilden sich primäre Alkohole aus Säuren durch Behandlung ihrer Anhydride (s. d.), oder eines Gemisches des Anhydrids mit einem Säurechlorid (s. d.), mit nascirendem Wasserstoff; hierbei entsteht der Säureester des Alkohols.

In gewissen Fällen (siehe Gluconsäure) können Säuren auch direct durch Natriumamalgam zu Alkoholen reducirt werden (*E. Fischer*).

Da die Säuren (s. d.) ihrerseits synthetisch aus um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkoholen dargestellt werden können, so sind hierdurch aus diesen auch kohlenstoffreichere Alkohole synthetisch erhaltbar (*Lieben* und *Rossi*).

2. Secundäre Alkohole entstehen aus den *Ketonen* $C_nH_{2n}O$ durch Wasserstoff in statu nascendi (Natriumamalgam):

$$\underset{\text{Aceton}}{CH_3—CO—CH_3} + H_2 = \underset{\text{Isopropylalkohol}}{CH_3—CH(OH)—CH_3}$$

Als Nebenproducte entstehen Pinakone (s. Ketone).

3. Secundäre Alkohole entstehen ferner durch Einwirkung von *Aldehyden* auf *Zinkmethyl* oder *Zinkäthyl*.

3a. Auch aus Ameisensäureäthylester bilden sich durch Behandeln mit Zinkalkyl secundäre Alkohole.

4. Tertiäre Alkohole bilden sich bei längerer Einwirkung von *Zinkmethyl* oder -äthyl (2 Molecüle) auf *Säurechloride* und Zersetzen des entstehenden Productes mit Wasser (*Butlerow*).

Bei kürzerer Einwirkung entstehen nicht Alkohole, sondern Ketone.

5. Durch Anlagerung von Wasser an Olefine entstehen zuweilen secundäre oder tertiäre Alkohole direct (oder durch Vermittlung von Chlorzink, B. 25, R. 864); z. B. $(CH_3)_3C.OH$ aus Isobutylen.

Die **Nomenclatur** der Alkohole, zumal der secundären und tertiären, gründet sich auf ihren Vergleich mit Methylalkohol, den man auch Carbinol nennt. Man betrachtet sie als Carbinol, $CH_3.OH$, in welchem die drei Wasserstoffatome des Methyls ganz oder theilweise gegen Alkoholradicale ersetzt sind, z. B.: tertiärer Butylalkohol, $(CH_3)_3C.OH$ = Trimethylcarbinol; oder secundärer Butylalkohol, $CH_3—CH_2—CH(OH)CH_3$ = $CH(OH)(CH_3)(C_2H_5)$ = Methyläthylcarbinol.

Der „*o. N.*" (S. 27) der Alkohole endigt auf „*ol*".

Verhalten der Alkohole. 1. Der typische Wasserstoff (S. 82) ist durch *Metalle vertretbar*, z. B. direct durch Kalium

oder Natriummetall, welche unter Wasserstoffentwickelung Substanzen bilden, die man *Methylate* etc. (Alkoholate) nennt:

$$C_2H_5O\boxed{H} + \boxed{Na} = C_2H_5ONa + H.$$
Natriumäthylat

Dieselben zersetzen sich mit Wasser wieder in den Alkohol und Alkali (s. S. 92).

Primäre und secundäre Alkohole verbinden sich bei 130° mit Baryt oder Kalk zu Alkoholaten (tertiäre nicht). Mit Chlorcalcium entstehen krystallisirte Verbindungen, so dass es nicht zum Trocknen der Alkohole dienen kann; erstere werden durch Wasser wieder zersetzt.

2. Sie vermögen in die Zusammensetzung mancher Verbindungen als „Krystallalkohol" einzutreten (s. S. 88 und 92).

3. Sie liefern bei der Einwirkung von Säuren *Ester*:

$$C_2H_5OH + (C_2H_3O)OH = C_2H_5.O.(C_2H_3O) + H_2O$$
Essigsäure Essigsäureäthylester

(s. S. 79 und 84).

Unter diesen Estern sind besonders diejenigen der Benzoësäure (s. d.) geeignet zur Abscheidung und Erkennung von Alkoholen.

4. Durch wasserentziehende Mittel liefern sie *Olefine*.

5. Mit Halogenwasserstoff oder Halogenphosphor entstehen Monosubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe (s. S. 70).

6. Verhalten der primären, secundären und tertiären Alkohole bei der Oxydation: s. S. 83 ff.

Bei der Oxydation des Methylalkohols entsteht statt Ameisensäure wegen ihrer leichten Oxydirbarkeit meist Kohlensäure.

6a. Höhere primäre Alkohole gehen durch Erhitzen mit Natronkalk in die zugehörigen Säuren über.

7. Halogene substituiren nicht (s. o.), sondern oxydiren.

Als substituirte einwerthige Alkohole erscheinen gewisse Halogenwasserstoffester mehrwerthiger Alkohole, z. B. $CH_2Cl—CH_2.OH$, Aethylenchlorhydrin, = Monochlor-Aethylalkohol; $Cl—CH_2.OH$, Chlormethylalkohol (siehe bei Formaldehyd).

8. Die primären, secundären und tertiären Alkohole lassen sich ferner durch das Verhalten der aus ihren Jodiden mit Silbernitrit gebildeten Nitroverbindungen (s. d.) unterscheiden (*V. Meyer*).

Sie unterscheiden sich auch durch die Verschiedenheit der Anfangsgeschwindigkeit und des Grenzwerthes der Esterification, z. B. mit Essigsäure.

Methylalkohol.

Methylalkohol (Methanol), *Holzgeist*, $CH_3.OH$. *Entdeckt* im Holztheer 1661 von *Boyle*, als verschieden erkannt vom Alkohol 1812

von *Philips Taylor*. Seine Zusammensetzung wurde erkannt 1834 von *Dumas* und *Péligot*. Name von μέθυ, Wein, und ὕλη, Holz.

Vorkommen: Als Salicylsäureester in *Gaultheria procumbens* (Wintergrünöl, Canada); als Buttersäureester in unreifen Samen von *Heracleum giganteum*.

Bildung: 1. aus Methan (*Berthelot*) durch Chlorirung und Verseifung des entstandenen Chlormethyls.

2. Aus Methyljodid und Wasser (s. oben).

3. Durch trockene Destillation des Holzes.

Bei derselben bilden sich ausser Holzkohle:

a) Gase: CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2, C_3H_6, C_4H_8, CO, CO_2, H_2 etc.

b) Eine wässerige Flüssigkeit, „Holzessig", enthaltend: CH_4O, Essigsäure, Aceton, Essigsäuremethylester, Allylalkohol etc.

c) Holztheer, enthaltend Paraffine, Naphtalin, Phenol, Guajacole etc.

4. Auch aus Vinasse (Schlempe) durch trockene Destillation.

Darstellung: aus dem Holzessig (s. o.) durch wiederholte partielle Destillation desselben nach vorherigem Neutralisiren. *Reinigung* vermittelst der bei 100° beständigen Chlorcalciumverbindung (s. u.), oder besser durch Ueberführung in den Oxalsäure- oder Benzoësäureester, die leicht zu reinigen und wieder zu verseifen sind.

Eigenschaften: Farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt 66°. Specifisches Gewicht etwa 0,8. Das Handelsproduct enthält gewöhnlich Aceton. Brennt mit nicht leuchtender Flamme. Löst Fette, Oele etc. Wirkt berauschend wie Aethylalkohol. Tritt wie dieser als „Krystallalkohol" in die Zusammensetzung von Verbindungen ein, wie: $BaO + 2CH_4O$; $MgCl_2 + 6CH_4O$; $CaCl_2 + 4CH_4O$ (sechsseitige Tafeln). Ist leicht oxydirbar zu Formaldehyd und Ameisensäure; zu letzterer auch durch Erhitzen mit Natronkalk. Metallisches Kalium bildet krystallisirtes $CH_3OK + CH_3OH$. Er löst, wenn wasserfrei, geglühtes Kupfersulfat mit blaugrüner Farbe. Ueber erhitzten Zinkstaub destillirt, liefert er fast glatt Kohlenoxyd und Wasserstoff.

Verwendung. Zu Theerfarben (auch in Form seiner Derivate CH_3J, CH_3Cl); zu Politur, Firnissen, *Wickersheimer's* Flüssigkeit (Conservirungsmittel); zum „Denaturiren" des Alkohols etc.

Kaliummethylat, $CH_3.OK$. Weisses, krystallinisches Pulver.

Aethylalkohol.

Aethylalkohol (Aethanol), *Weingeist*, $C_2H_5.OH$.

Schon im Alterthum waren weingeisthaltige Lösungen bekannt, und auch früh die Verstärkung derselben durch Entwässerung mittelst Kaliumcarbonat oder Destillation. Erwähnt als „Alkohol" findet er sich im 16. Jahrhundert. *Lavoisier* erkannte die qualitative, *Saussure* 1808 die quantitative Zusammensetzung des Alkohols.

Vorkommen. Der Alkohol ist nur ganz vereinzelt, als Buttersäureester, im Pflanzenreich, verschiedentlich aber im Thierreich aufgefunden worden, z. B. im diabetischen Harn. Kleine Mengen finden sich auch im Steinkohlentheer, Thieröl, Holzgeist, Brod etc.

Bildung. 1. Aus Aethan durch Ueberführen in Chloräthyl und Verseifung des letzteren.

2. Aus Aethylen durch Vereinigung mit concentrirter Schwefelsäure und Verseifung der zunächst gebildeten Aethylschwefelsäure (s. S. 56 und 84; *Faraday*, von *Berthelot* 1855 bestätigt).

3. Aus Aldehyd durch Reduction (*Wurtz*, A. 123).

4. *Darstellung* durch geistige Gährung des Zuckers. So entsteht Alkohol direct aus Trauben- und Fruchtzucker, $C_6H_{12}O_6$, nach vorheriger Hydratisirung aus Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, oder Stärke, $(C_6H_{10}O_5)_x$, s. u.; direct aus Malzzucker.

Gährungen sind gewisse langsame, in der Regel unter Gasentwickelung und Selbsterwärmung vor sich gehende Zersetzungsprocesse organischer Substanzen, welche durch Mikroorganismen hervorgerufen werden. Die *geistige*, d. h. die zu Weingeist führende Gährung des Zuckers wird bewirkt durch die Arten der Gattung *Saccharomyces*, die Hefepilze, welche mikroskopisch kleine, länglich runde, sich durch Sprossung vermehrende Zellen bilden. Dieselben bedürfen als Pflanzen zum Wachsthum unorganischer Nährsalze, als nicht assimilirende Pilze hingegen keiner Kohlensäure.

Bei der geistigen Gährung zerfallen 94 bis 95 Proc. des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_6O + 2\,CO_2.$$

Ständige Nebenproducte sind Glycerin, $C_3H_8O_3$, 2,5 bis 3,6 Proc., und Bernsteinsäure, $C_4H_6O_4$, 0,4 bis 0,7 Proc. Zu diesen kommen meist höhere Homologe des Alkohols, das sog. Fuselöl, dessen Entstehung auf die Anwesenheit fremder Mikroorganismen zurückzuführen ist.

Der Hauptbestandtheil des Fuselöls ist der Gährungsamylalkohol, $C_5H_{11}.OH$ (Isobutylcarbinol); ferner sind darin nachgewiesen worden: die beiden Propylalkohole (hauptsächlich Iso-), Normal-, Iso- und Tertiär-Butylalkohol, activer Amylalkohol (Methyläthylcarbincarbinol),

sowie gelegentlich höhere Homologe und Ester. Ihre Trennung ist durch die Bromwasserstoffester bewirkt worden.

Bedingungen der Gährung. Die Gährung ist an die Temperaturgrenzen von 3° bis 35° gebunden und verläuft am besten bei 25° bis 30°. Zu starke Concentration der Zuckerlösung, ferner Zusatz kleiner Mengen von Salicylsäure, Phenol, Sublimat u. s. f. verhindert dieselbe; Gegenwart von Luft ist unnöthig, aber günstig. Die Hefe verliert ihre Wirksamkeit durch alle ihre Lebensfähigkeit zerstörenden Eingriffe, also durch Erhitzen mit Wasser auf 60°, durch Behandeln mit Alkohol, Säuren, Alkalien.

Als Materalien zur Darstellung von Alkohol resp. von alkoholhaltigen Flüssigkeiten dienen:

a) Traubenzucker, Fruchtzucker, also Trauben, reife Früchte, zu Wein, Champagner etc.; b) Rohrzucker oder Rübenzucker, zu Branntwein, desgleichen die Melasse (s. Zucker); ferner Milchzucker (aus der Stutenmilch, zu Kefir); c) die Stärke des Getreides (zu Bier, Kornbranntwein) und der Kartoffeln (zu Kartoffelbranntwein). Die Stärke wird zunächst unter dem Einflusse eines Enzyms, der Diastase (s. d.) in Malzzucker und Dextrin, oder durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Traubenzucker (Kartoffelzucker) und Dextrin übergeführt. Die gebildeten Zuckerarten werden dann vergohren.

Ein mittlerer Wein enthält $8\frac{1}{2}$ bis 10 Proc., Portwein 15 Proc., Sherry bis 21 Proc. Alkohol. Im Champagner sind etwa 8 bis 9 Proc., im Bier durchschnittlich $3\frac{1}{2}$ bis 4 Proc. Alkohol enthalten.

Die diversen Branntweinsorten, durch „Brennen", d. h. Destilliren gegohrener Flüssigkeiten gewonnen, enthalten etwa 30 bis 40 Proc. Alkohol (Cognac selbst über 50 Proc.).

Reinigung. Durch einfache Destillation ist es schwer, den Alkohol vom Wasser völlig zu trennen, da die Siedepunkte nur 22° aus einander liegen. Selbst bei öfterer Rectification bleiben die Destillate noch wasserhaltig (Spiritus). Desgleichen sind die höheren Homologen (Fuselöl) so schwer zu entfernen.

In der Technik gelangt man zu einer vortrefflichen Trennung durch „Dephlegmatoren" und „Rectificatoren" (Colonnenapparate). Dies sind Apparate, welche auf dem Princip der partiellen Verflüchtigung und partiellen Abkühlung der Dämpfe basiren (*Adam* und *Berard*; vervollkommnet von *Savalle*, *Pistorius*, *Coffey* u. A.). So erhält man einen 98- bis 99-procentigen Alkohol.

Einem wasserhaltigen Alkohol entzieht man den grösseren Theil des Wassers durch geglühtes Kaliumcarbonat oder wasserfreies Kupfersulfat; dann durch Destilliren über Kalk; die letzten Mengen durch Einwirkung von Baryumoxyd, oder durch mehrfaches Behandeln mit (einer zur Wegnahme allen Wassers anfänglich ungenügenden Menge von) metallischem Natrium, und wiederholtes Destilliren. Ein wasserhaltiger Alkohol giebt, mit Benzol oder Schwefelkohlenstoff oder flüssigem Paraffinöl gemischt, eine Trübung; mit einer Auflösung von Baryumoxyd in absolutem Alkohol einen weissen Niederschlag von Baryumhydroxyd. Der wasserfreie Alkohol heisst *absoluter Alkohol.*

Aus einer auf 30 Proc. mit Wasser verdünnten Lösung fuselhaltigen Sprits lässt sich das Fuselöl durch Extraction mit Chloroform entfernen.

Beim Mischen von Alkohol mit Wasser tritt Contraction ein: 53,9 Thle. Alkohol + 49,8 Thle. Wasser geben statt 103,7 Thle. 100 Thle. Weingeist. Man kann den Alkoholgehalt eines Weingeistes entweder aus seinem specifischen Gewicht mittelst besonderer Tabellen, oder durch besonders construirte Aräometer, „Alkoholometer", oder durch Ermittelung der Dampfspannung (mittelst *Geissler's* „Vaporimeter") bestimmen.

Eigenschaften. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von schwachem charakteristischem, nicht fuseligem Geruche. Siedepunkt + 78,3°, oder 13° bei 21 mm Druck. Erstarrt bei — 130,5°. Spec. Gew. bei 15° 0,79. Brennt mit kaum leuchtender Flamme. Ist äusserst hygroskopisch und mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar, desgleichen mit Aether. Bildet mit Wasser mehrere Kryohydrate. Ist ein vortreffliches Lösungsmittel für viele organische Verbindungen, wie Harze, Oele, und wird daher im Laboratorium viel verwendet; löst auch etwas Schwefel, Phosphor etc. Giebt mit concentrirter Schwefelsäure je nach den Bedingungen Aethylschwefelsäure, Aether oder Aethylen. Verhalten gegen Salzsäure etc. s. S. 70. Diffundirt durch poröse Membranen schneller als Wasser. Coagulirt Albuminate. Dient zur Conservirung anatomischer Präparate.

Alkohol ist sehr leicht oxydirbar, zunächst zu Aldehyd, dann zu Essigsäure, schon durch den Sauerstoff der Luft bei Vermittelung fein vertheilten Platins oder in verdünnten Lösungen durch die Einwirkung von Mikroorganismen. So werden Bier und

Wein sauer, Weingeist selbst aber nicht. Kaliumbichromat oder Braunstein und Schwefelsäure oxydiren zunächst zu Aldehyd. Rothe, rauchende Salpetersäure wirkt heftig ein, unter Bildung von rothen Dämpfen, Aldehyd, Aethylnitrit, Ameisensäure, Oxalsäure, Blausäure; in verdünnter Lösung entsteht Glycolsäure; doch kann farblose, concentrirte Salpetersäure ohne Oxydation Aethylnitrat bilden. Auch durch Einfluss von Alkali tritt langsame Oxydation an der Luft ein; so bräunen sich alkoholische Kali- oder Natronlösungen bald unter Bildung von Aldehydharz, welches aus zunächst gebildetem Aldehyd durch Alkali entsteht. Alkoholisches Kali wirkt daher öfters als Reductionsmittel, z. B. auf aromatische Nitroverbindungen (s. d.). — Chlor liefert unter intermediärer Bildung von wahrscheinlich Monochloralkohol, $CH_3—CHCl(OH)$, Acetaldehyd (s. d.), und Chlorsubstitutionsproducten des Aethyläthers und des Acetals schliesslich Chloralhydrat und -alkoholat neben Trichloracetal. Gechlorte Alkohole sind nur indirect darstellbar (vgl. S. 87, 7). Brom wirkt ähnlich wie Chlor. Beim Durchleiten von Alkoholdämpfen durch glühende Röhren entstehen H, CH_4, C_2H_4, C_2H_2, C_6H_6, $C_{10}H_3$, CO, C_2H_4O, $C_2H_4O_2$ etc.

In geringer Menge genossen, wirkt Alkohol anregend und die Verdauung befördernd, in grösserer Menge berauschend; absoluter Alkohol ist giftig und führt, in die Venen gespritzt, raschen Tod herbei.

Nachweis von Alkohol. 1. Durch die Jodoformreaction (s. Jodoform), welche noch 1 Thl. in 2000 Thln. Wasser zu erkennen gestattet.

2. Durch Benzoylchlorid, $C_6H_5.COCl$, welches mit Alkohol den charakteristisch riechenden Benzoësäureäthylester erzeugt.

Von Verbindungen mit Krystallalkohol seien erwähnt: $KOH + 2C_2H_6O$; $LiCl + 4C_2H_6O$; $CaCl_2 + 4C_2H_6O$; $MgCl_2 + 6C_2H_6O$ etc.

Von Alkoholaten ist besonders wichtig das

Natriumäthylat, $C_2H_5.ONa$, welches durch Einwirkung von Natrium auf absoluten Alkohol entsteht. Die zunächst erhaltenen Krystalle von $C_2H_5.ONa + 2C_2H_6O$ verlieren bei 200° den Krystallalkohol und werden zu einem weissen Pulver von $C_2H_5.ONa$. Das Natriumäthylat ist *zu Synthesen sehr wichtig.* Es kann oft in alkoholischer Lösung verwendet werden.

Propylalkohole, C_3H_7OH.

1. Normaler Propylalkohol (Propanol.1), *Aethylcarbinol*, $CH_3—CH_2—CH_2—OH$, (*Chancel* 1853), wird aus Fuselöl ver-

mittelst seines Bromwasserstoffesters (*Fittig*), oder auch direct durch Fractioniren dargestellt. Aus Propionaldehyd und Propionsäureanhydrid hat man ihn durch Reduction mit Natriumamalgam gewonnen (*Rossi*). Ist eine angenehm geistig riechende Flüssigkeit, die 19° höher als Aethylalkohol siedet und mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar ist. Wird durch Chlorcalcium etc. ausgesalzen. Oxydation giebt Propionsäure. Die *Constitution* folgt aus derjenigen der Propionsäure (s. d.), und deren Darstellbarkeit aus Aethylalkohol.

2. **Secundärer Propylalkohol** (Propanol.2), *Isopropylalkohol, Dimethylcarbinol*, $(CH_3)_2{=}CH.OH$ (*Berthelot* 1855). Wurde zuerst für primär gehalten. Man erhält ihn aus Isopropyljodid und somit Glycerin nach Bildungsweise I, 2. a) und I, 2. b) sowie aus Aceton durch Natriumamalgam nach II, 2. (*Friedel* 1862). Er entsteht eigenthümlicher Weise auch aus normalem Propylamin nach I, 5. statt des normalen Alkohols, wegen intermediärer Bildung von Propylen. Farblose Flüssigkeit. Siedet etwa 15° niedriger als sein Isomeres, und ist wie dieses aus der wässerigen Lösung „aussalzbar". Giebt bei der Oxydation Aceton. Die *Constitution* des Isopropylalkohols folgt aus seiner Bildung aus Aceton, dessen Constitution $CH_3{-}CO{-}CH_3$ ist.

Butylalkohole, $C_4H_9.OH$.

Die vier nach der Theorie möglichen Isomeren existiren.

1. **Normalbutylalkohol**, $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2OH$ (Butanol.1). Im Fuselöl enthalten; entsteht zumal bei Weinhefegährung. Aus Glycerin durch Schizomycetengährung (*Fitz*) relativ leicht darstellbar. Synthetisch aus Butylaldehyd, Buttersäure oder Butyrylchlorid nach II, 1. und 1ª. erhalten (*Lieben* und *Rossi* 1869). Siedet 19° höher als normaler Propylalkohol. Sein Geruch ist eigenthümlich, zum Husten reizend. Mit Wasser nicht mehr in jedem Verhältniss mischbar; 1 Vol. löst sich in 12 Vol. Wasser bei 22°. Aussalzbar. Giebt bei der Oxydation Normal-Buttersäure. Seine *Constitution* folgt aus seinen Beziehungen zu dieser Säure (s. d.) und deren Darstellbarkeit aus normalem Propylalkohol.

2. **Secundärer Butylalkohol** (Butanol.2), *Aethylmethylcarbinol, Butylenhydrat*, $\begin{matrix}C_2H_5\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH.OH, = CH_3{-}CH_2{-}CH(OH){-}CH_3$. Aus Erythrit, $C_4H_6(OH)_4$, und Jodwasserstoff, desgleichen aus Normalbutylen

und Jodwasserstoff, entsteht der Jodwasserstoffester (*de Luynes*), den man nach I, 2. verseift. Wird nach II, 3. aus Aldehyd und Zinkäthyl und nach II, 3. a) aus Ameisensäureester (*Saytzeff*) gewonnen. Stark riechende Flüssigkeit, welche etwa 18° niedriger als der normale Alkohol siedet. Seine Oxydation giebt Aethylmethylketon, C_2H_5–CO–CH_3. Hieraus folgt seine *Constitution*.

3. **Isobutylalkohol** (Methylpropanol. 1), *Gährungsbutylalkohol*, $(CH_3)_2$=CH—CH_2OH, ist der wichtigste Butylalkohol. Er ist im Fuselöl (*Wurtz* 1852), zumal im Kartoffelfuselöl (Bierhefegährung) enthalten und daraus, am besten als Jodid, gewinnbar. Farblose Flüssigkeit von geistig-fuseligem, an wilden Jasmin erinnernden Geruch. Siedet etwa 8° niedriger als der normale Alkohol. Seine Oxydation giebt Isobuttersäure, $C_4H_8O_2$. Hieraus folgt die *Constitution*.

4. **Trimethylcarbinol** (Methylpropanol. 2), *tertiärer Butylalkohol*, $(CH_3)_3$≡C.OH (*Butlerow* 1863). Ist in geringer Menge im Fuselöl enthalten. Bildung z. B. nach II, 4.; einfacher aus Isobutylen (aus Isobutylalkohol), durch Wasseranlagerung mittelst 75-procentiger Schwefelsäure, siehe II, 5. Rhombische Prismen oder Tafeln. Geruch geistig und campherartig. Schmelzpunkt 25,5°; Siedepunkt 33° niedriger als der des normalen Alkohols. Oxydation giebt Aceton, Essigsäure, Kohlensäure. Seine Constitution folgt z. B. aus Bildungsweise II, 4., sowie aus derjenigen des tertiären Butyljodids (S. 51 und 74).

Amylalkohole, $C_5H_{11}.OH$.

Die Theorie lässt *acht Isomere* voraussehen, vier primäre, drei secundäre und einen tertiären; alle acht sind bekannt.

Primärer normaler Amylalkohol (Pentanol. 1), CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2.OH, dargestellt aus Normalvaleraldehyd (*Lieben-Rossi*) und aus Normalpentan (durch Ueberführung in $C_5H_{11}Cl$ etc.).

Isobutylcarbinol (Methyl. 3. butanol. 1), (*Erlenmeyer*), $(CH_3)_2$=CH–CH_2–CH_2.OH, welches auch in der Natur im Römisch Kamillenöl sich findet, bildet den Hauptbestandtheil des „*Gährungsamylalkohols*“, den schon *Scheele* kannte. Er wurde synthetisch 1876 aus Isobutylalkohol nach der Methode *Lieben-Rossi* dargestellt. S.-P. 131°; Sm.-P. — 134°. Hat fuseligen Geruch und brennenden Geschmack; ist giftig und veranlasst die schwere toxische Nachwirkung des Branntweinrausches.

Methyläthylcarbincarbinol (Methyl. 2. butanol. 1), *activer Amylalkohol*, $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!\overset{(2)}{C}H—\overset{(1)}{C}H_2OH$ (*Pasteur* 1855), ist im Gäh-

rungs-Amylalkohol mit enthalten. Lenkt die Polarisationsebene des Lichtes nach links ab. Auch die zugehörigen Chloride, Bromide, Jodide, sowie die durch Oxydation entstehende Valeriansäure sind optisch activ (rechtsdrehend).

Die Wirkung auf das polarisirte Licht hängt zusammen mit dem Vorhandensein eines „asymmetrischen Kohlenstoffatoms", s. S. 40. Es existirt auch eine rechtsdrehende Modification dieses Alkohols, welche aus ihm durch Spaltpilzgährung (S. 39) entsteht, und deren Jodid linksdrehend ist.

Amylenhydrat (Methyl.2.butanol.2), *tertiärer Amylalkohol*, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C(OH)—CH_2—CH_3$, entsteht aus Amylen (S. 60) durch (indirecte) Vereinigung mit Wasser (mittelst Schwefelsäure, wodurch zunächst Amylschwefelsäure entsteht). Oelige Flüssigkeit von durchdringendem, an Pfefferminzöl erinnerndem Geruch. Es wirkt als Hypnoticum.

Hexylalkohole, Caproylalkohole, $C_6H_{13}.OH$.

17 sind möglich, 11 bis jetzt bekannt.

Der **normale primäre Hexylalkohol**, aus normalem Hexan sowie aus Capronsäure, $C_6H_{12}O_2$, erhalten, kommt in der Natur als Buttersäureester im flüchtigen Oele von Heracleum sphondylium vor.

Der (primäre) **Gährungshexylalkohol** aus dem Weintresterfuselöl ist mit vorigem isomer.

Höhere Alkohole.

Heptylalkohole, *Oenanthylalkohol*, $C_7H_{15}OH$. 38 sind möglich, bis jetzt 13 oder 14 bekannt.

Der **normale Octylalkohol**, $C_8H_{17}.OH$, findet sich als Essigsäureester in Heracleumarten etc. (neben Hexylalkohol).

Normaler **Decylalkohol**, $C_{10}H_{22}O$, **Dodecylalkohol**, $C_{12}H_{26}O$, **Tetradecylalkohol**, $C_{14}H_{30}O$, **Hexadecylalkohol**, $C_{16}H_{34}O$, **Octadecylalkohol**, $C_{18}H_{38}O$, sind von *Krafft* (1881) aus den Aldehyden der entsprechenden Säuren durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure gewonnen worden. Sie sind fest und paraffinähnlich.

Normaler **Hexadecylalkohol**, *Cetylalkohol*, *Aethal*, bildet als Palmitinsäurecetylester den Hauptbestandtheil des Wallrathes. Der käufliche Cetylalkohol enthält noch einen homologen Alkohol, $C_{18}H_{38}O$.

Cerylalkohol, *Cerotin*, $C_{27}H_{55}OH$, bildet als Cerotinsäureester das chinesische Wachs.

Der **Melissylalkohol**, *Myricylalkohol*, $C_{30}H_{61}OH$ oder $C_{31}H_{63}.OH$, ist als Palmitinsäureester im Bienenwachs und im Carnaubawachs enthalten und aus letzterem am bequemsten darstellbar. — Alle diese Ester (Wachsarten) werden zur Gewinnung der Alkohole durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseift.

B. Einwerthige ungesättigte Alkohole, $C_nH_{2n-1}.OH$.

Die hierhin gehörigen Substanzen sind den gesättigten Alkoholen in ihrem allgemeinen chemischen Verhalten, wie in ihren physicalischen Eigenschaften sehr ähnlich, von ihnen indessen scharf dadurch unterschieden, dass sie zwei Atome Wasserstoff oder Halogen, oder ein Molecül Halogenwasserstoff addiren können unter Bildung von gesättigten Alkoholen, resp. Mono- oder Dihalogensubstitutionsproducten derselben. Sie entsprechen also in diesem Verhalten den Olefinen C_nH_{2n}, so dass man in ihnen wie in diesen eine doppelte Kohlenstoffbindung anzunehmen hat. Man hat sie aufzufassen als Olefine, in welchen ein Wasserstoffatom gegen Hydroxyl ersetzt ist.

Durch vorsichtige Oxydation können sie (von $C_3H_5.OH$ an) dreiwerthige Alkohole liefern (B. 21, 3347).

Theoretisch ist die Existenz von Alkoholen, welche die *Oxymethylengruppe* CH(OH) an ein Kohlenstoffatom doppelt gebunden enthalten, vorauszusehen. Hierher gehört der **Vinylalkohol** (Aethenol), $CH_2{=}CH(OH)$, welcher sich im käuflichen Aether finden soll, aber noch nicht isolirt wurde (B. 22, 2863); Derivate sind bekannt. Bei Reactionen, nach denen man ihn erwartet hatte, entsteht der isomere Acetaldehyd, $CH_3{-}CHO$. Die Atomgruppirung $=C{=}CH.OH$ ist meist unbeständig und geht in die beständigere $=CH{-}CHO$ über, was durch Annahme einer Anlagerung und Wiederabspaltung von H—OH zu erklären ist. Desgleichen erhält man z. B. statt der Atomgruppirung $CH_2{=}(COH){-}CH_3$ (**β-Allylalkohol**) die Gruppirung $CH_3{-}CO{-}CH_3$ (Aceton). Umgekehrt ist hingegen aus Aceton und Natrium die Natriumverbindung des für sich unbekannten β-Allylalkohols erhalten worden (A. 278, 116).

Allylalkohol (Propenol), $C_3H_5.OH$, $=CH_2{=}CH{-}CH_2OH$ (*Cahours* und *Hofmann* 1856). Im rohen Holzgeiste (0,1 bis 0,2 Proc.). Bildung: 1) aus Allyljodid; 2) aus seinem Aldehyd, Acroleïn (s. d.), durch Reduction; 3) aus Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$, beim Erhitzen mit Oxalsäure unter Zusatz von etwas Salmiak auf 260°. Die Reaction erscheint als ein Reductionsprocess:

$$C_3H_8O_3 - H_2O - O = C_3H_6O;$$

als Zwischenglied entsteht indess ein Ameisensäureester des Glycerins (s. Monoformin).

Der Allylalkohol ist eine bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit von fast demselben Siedepunkte (97°) wie N.-Propylalkohol; er ist wie dieser mit Wasser mischbar. Nascirender Wasserstoff wird nicht direct addirt; hingegen Chlor oder Brom,

Cyan, unterchlorige Säure u. s. f. Durch vorsichtige Oxydation wird er in Glycerin übergeführt:

$$CH_2{=}CH{-}CH_2(OH) + H_2O + O =$$
$$CH_2(OH){-}CH(OH){-}CH_2(OH) \text{ (Glycerin)};$$

durch anders geleitete Oxydation bildet er den Aldehyd (Acroleïn) und die Säure (Acrylsäure) mit gleich vielen Kohlenstoffatomen, ist also ein primärer Alkohol; daher obige *Constitutionsformel.*

Monobromallylalkohol, $CH_2{=}CBr{-}CH_2.OH$, entsteht aus Tribromhydrin durch successive Behandlung mit Kali und dann kohlensaurem Kali. Flüssig, Siedepunkt 155°.

Von *höheren Homologen* sind verschiedene bekannt.

C. Einwerthige ungesättigte Alkohole, $C_nH_{2n-3}.OH$.

Diese Alkohole sind Derivate des Acetylens resp. seiner eigentlichen und uneigentlichen Homologen (welche letztere auch „*Diolefine*“ genannt werden). Sie zeigen daher ausser den allgemeinen Eigenschaften der Alkohole diejenigen ungesättigter Kohlenwasserstoffe und können 4 Atome Wasserstoff, Chlor, Brom, resp. 2 Mol. Chlor- oder Bromwasserstoff etc. addiren. Soweit sie die Gruppe $-C{\equiv}CH$, s. S. 63, enthalten, liefern sie ferner mit ammoniakalischer Kupferoxydul- oder Silberlösung explosive Niederschläge (erstere z. B. gelb, letztere weiss), wie $C_3H_2Ag(OH)$, welche durch Säuren wieder rückwärts zersetzt werden.

Propargylalkohol (Propinol), $CH{\equiv}C{-}CH_2OH, = C_3H_3OH$, wird aus Monobromallylalkohol durch Abspaltung von Bromwasserstoff mittelst Kali erhalten. Bewegliche, angenehm riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser, etwas höher als Normalpropylalkohol siedend (114°). Addirt direct 4 Atome Brom.

Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, $=(CH_3)_2C{=}CH.CH_2{-}CH_2.C(CH_3){=}CH.CH_2.OH$ (?), ein angenehm riechendes, aus Geraniumöl isolirbares Oel von S.-P. {121°} (17 mm), das durch Oxydation Citral giebt. Identisch (?) ist das im Rosenöl enthaltene **Rhodinol.**

Isomer und sehr ähnlich, aber keine primären Alkohole, sind **d-** und **l-Linalool,** aus Linaloearten.

IV. Derivate der Alkohole.

Dieselben zerfallen in sechs Abtheilungen: 1. Aether; 2. Thioderivate; 3. Säurederivate; 4. Stickstoffbasen; 5. Phosphor- etc. -basen; 6. Organometalle.

A. Eigentliche Aether (alkoholische Aether).

Unter Aethern der (einwerthigen) Alkohole versteht man Verbindungen von neutralem Charakter, welche sich von den Alkoholen durch Austritt von Wasser (2 Mol. Alkohol minus 1 Mol. Wasser) ableiten, aus ihnen häufig durch Erhitzen mit Schwefelsäure darstellbar sind und sich von ihnen dadurch unterscheiden, dass sie sich nicht wie jene mit Säuren unter Esterbildung vereinigen, dass sie durch Halogene substituirt, nicht oxydirt werden etc. — Nur das niedrigste Glied der Reihe ist gasförmig, die meisten sind flüssig, die hochmolecularen feste Körper. Die flüchtigeren Aether sind durch einen charakteristischen, „ätherischen" Geruch ausgezeichnet, der bei den hochmolecularen Gliedern verschwindet.

In den Aethern spielt, im Gegensatz zu den Alkoholen, *kein Wasserstoffatom eine andere Rolle wie die anderen*; metallisches Natrium wirkt daher auf sie nicht ein (s. S. 18).

Constitution. Man kann die Aether als die *Anhydride* der einwerthigen *Alkohole* betrachten, analog den Anhydriden einwerthiger Basen:

$$\begin{matrix} K|O\,H \\ K|O|H \end{matrix} = \begin{matrix} K \\ K \end{matrix}\!\!>\!O + H_2O; \qquad \begin{matrix} C_2H_5.|O\,H \\ C_2H_5.O|H \end{matrix} = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O + H_2O.$$

Entsprechend dieser Auffassung können sie rückwärts in Alkohole verwandelt werden (s. u.). — Man kann sie auch als *Oxyde* der *Alkoholradicale* bezeichnen, z. B.: $(C_2H_5)_2O$, Aethyloxyd. Endlich kann man sie als Alkohole betrachten, deren *typisches Wasserstoffatom* gegen ein *Alkoholradical ersetzt* ist:

$C_2H_5.OH$	$C_2H_5.O(C_2H_5)$	$C_2H_5.O(CH_3)$.
Alkohol	Aether	Aethylmethyläther

Die in ihnen enthaltenen Alkoholradicale können entweder beide gleich sein, z. B. im gewöhnlichen Aether und im Methyläther, $(CH_3)_2O$, man nennt die Aether alsdann „**einfache Aether**", oder die Radicale sind verschieden, z. B. im „Aethylmethyläther" (s. oben), die Aether heissen dann „**gemischte**" oder „**intermediäre**".

Man bezeichnet auch häufig die zusammengesetzten Ester der Säuren als „Aether", z. B. „Essigäther" gleich Aethylacetat (s. d.); der Name „Ester" ist für letztere vorzuziehen.

Aether tertiärer Alkohole sind nicht bekannt.

Bildungsweisen. 1. Durch Erhitzen der *Alkohole*, $C_nH_{2n+1}.OH$, mit Schwefelsäure. Die Reaction verläuft in zwei Phasen, z. B. für Aethyläther folgendermaassen:

I. $C_2H_5.OH + SO_4H.H = C_2H_5.(SO_4H) + H_2O$;

II. $C_2H_5.SO_4H + C_2H_5.OH = C_2H_5.O.C_2H_5 + H_2SO_4$.

Nach I. entsteht eine Aetherschwefelsäure (s. d.), welche mit weiterem Alkohol erhitzt nach II. Aether bildet und Schwefelsäure regenerirt. Letztere kann daher erneut wirken und so grössere nachfliessende Mengen Alkohol in Aether und Wasser verwandeln.

Dieser Process ist theoretisch continuirlich, praktisch aber durch Nebenreactionen (Bildung von schwefliger Säure etc.) begrenzt.

Die Methode eignet sich nur für primäre Alkohole; secundäre und tertiäre geben zu leicht Olefine.

Aehnlich wie Schwefelsäure wirken auch Halogenwasserstoffsäuren u. a. S.; so entsteht Aether durch Erhitzen von Alkohol mit verdünnter Salzsäure im geschlossenen Rohre auf 180°. Zwischenproduct ist Chloräthyl, welches nach der folgenden Bildungsweise (2.) auf Alkohol einwirkt. — Beim Erhitzen von Alkohol mit Salzsäure tritt daher zwischen Alkohol, Aether, Chloräthyl, Salzsäure und Wasser ein Gleichgewichtszustand ein, in welchem von jedem der Producte in der Zeiteinheit gleich viele Molecüle gebildet wie zerlegt werden.

2. Durch Einwirkung von *Halogenalkyl* auf *Natriumäthylat* (*-alkylat*), oder auch auf alkoholisches Kali:

$$C_2H_5.J + C_2H_5.O.Na = C_2H_5.O.C_2H_5 + NaJ.$$

3. Aus *Halogenalkyl* und trockenem *Silberoxyd*, Ag_2O (auch HgO, Na_2O): $2C_2H_5J + Ag_2O = C_2H_5.O.C_2H_5 + 2AgJ$.

Nach Bildungsweise 1. und 2. können sowohl einfache als gemischte Aether entstehen, z. B.:

$C_2H_5.SO_4H + CH_3.OH = C_2H_5.O.CH_3 + H_2SO_4$;

$C_5H_{11}.J + CH_3.O.Na = C_5H_{11}.O.CH_3 + NaJ$.

Verhalten. 1. Die Aether sind sehr beständig: Ammoniak, Alkalien, verdünnte Säuren, Natrium (s. o.) wirken nicht ein, auch Phosphorpentachlorid in der Kälte nicht.

2. Beim Ueberhitzen mit Wasser bei Gegenwart von etwas Säure, wie Schwefelsäure, werden die Aether unter Wasseraufnahme in Alkohole zurückverwandelt.

Diese Reaction erfolgt äusserst langsam auch schon beim Stehen,

3. Durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht Alkohol und Aetherschwefelsäure:

$$C_2H_5.O.\boxed{C_2H_5} + \boxed{H}SO_4H = C_2H_5.OH + C_2H_5.(SO_4H).$$

4. Mit Jodwasserstoffgas bei 0° gesättigt, zerfallen die Aether in Alkohol und Alkyljodid:

$$C_2H_5.O.\boxed{C_2H_5} + \boxed{H}J = C_2H_5.OH + C_2H_5J.$$

Sind die Aether gemischte, so tritt das Jod an das kohlenstoffärmere Radical. Weitere Einwirkung liefert natürlich zwei Molecüle Jodalkyl. Näheres; B. 26, R. 718.

5. Halogenphosphor tauscht in der Hitze Sauerstoff gegen zwei Atome Halogen aus, so dass zwei Molecüle Halogenalkyl entstehen.

6. Die Aether sind durch Salpetersäure etc. oxydirbar wie die Alkohole; aber Halogen oxydirt nicht, sondern substituirt. In letzterer Richtung zeigen sie Aehnlichkeit mit Kohlenwasserstoffen.

Aethyläther (Aethanoxyäthan), „*Aether*", $(C_2H_5)_2O$.

Entdeckt von *Valerius Cordus* (gegen 1544), vielleicht schon von *Raymund Lullius*. Auch „Schwefeläther", „Vitrioläther" genannt, wegen irrig vermutheten Schwefelgehalts. Zusammensetzung ermittelt von *Saussure* (1807) und *Gay-Lussac* (1815).

Darstellung in continuirlichem Process aus Alkohol und Schwefelsäure bei 140° unter Nachfliessenlassen von Alkohol, nach *Boullay*. Man befreit ihn von Alkohol durch Schütteln mit Wasser, und trocknet durch Destillation über Kalk oder Chlorcalcium, zuletzt über Natrium oder Aluminiumamalgam.

Theorien der Aetherbildung. 1. Anfänglich hielt man die Wirkung der Schwefelsäure für eine Wasserentziehung. Dies ist unrichtig, weil Wasser mit destillirt.

2. Dann glaubte man an eine Contactwirkung der Schwefelsäure (*Mitscherlich*, *Berzelius*). Dies wies *Liebig* als unrichtig nach wegen Bildung von Aethylschwefelsäure.

3. *Liebig* nahm beim Erhitzen eine Zerlegung von Aethylschwefelsäure in Aether und Schwefelsäureanhydrid an. Unrichtig, weil Aethylschwefelsäure allein bei 140° keinen Aether liefert (*Graham*), sondern nur mit weiterem Alkohol. Daher wurde von *Williamson* die

4. jetzige Theorie (s. Bildungsweise 1., S. 99) aufgestellt auf Grund der *Laurent-Gerhardt*'schen Ansicht, dass der Aether zwei Aethylradicale enthalte. Ihre Richtigkeit wurde durch die Bildungsweise 2., sowie durch die Darstellung gemischter Aether bewiesen. Letztere ist zugleich *Beweis für die Zweiwerthigkeit des Sauerstoffs.*

Eigenschaften. Leicht bewegliche, sehr flüchtige und stark ätherisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt + 34,9° und dem Schmelzpunkte — 129°; Spec. Gew. bei 17,4° 0,72. Seine Dampftension beträgt bei 120° schon 10 Atmosphären. Erzeugt beim Verdunsten starke Kälte. Ist leicht entzündbar und daher feuergefährlich wegen Weiterfliessens der specifisch schweren Dämpfe; ihr Gemisch mit Sauerstoff, auch schon mit Luft, explodirt heftig beim Entzünden. Mischt sich wenig mit Wasser, indess löst Wasser etwas Aether ($^1/_{10}$) und umgekehrt ($^1/_{36}$). Ein Wassergehalt ist erkennbar an auftretender Trübung beim Zusatz von Schwefelkohlenstoff. Mit conc. Salzsäure mischbar. Aether ist ein ausgezeichnetes Lösungs- und Extractionsmittel für viele organische Substanzen. Bildet mit einigen Substanzen, z. B. den Chloriden von Zinn, Aluminium, Phosphor, Antimon, Titan, krystallisirte Verbindungen, in denen er als „Krystalläther" fungirt.

Durch Auftropfen auf Platinschwarz erfolgt Entzündung; durch Eingiessen in Chlorgas Explosion unter Chlorwasserstoffabscheidung. Jedoch ist im Dunkeln und in der Kälte Substitution ausführbar, welche als Endproduct Perchloräther ergiebt.

Aether ist ein Anästheticum (*Faraday*; *Simpson* 1848).

Verwendung: als Hoffmann's-Tropfen (mit 1 bis 3 Vol. Alkohol gemischt); als Extractionsmittel in der Farbstoffindustrie etc.; zu Eismaschinen; zur Collodiumdarstellung etc.

Dichloräther, $C_4H_8Cl_2O$, ist in zwei isomeren Arten bekannt, deren eine, unsymmetrische, aus Aether und Chlor, deren andere, symmetrische, aus Aldehyd und Salzsäure entsteht. Flüssigkeiten.

Perchloräther, $C_4Cl_{10}O$ (s. o.), bildet farblose, campherähnlich riechende Krystalle.

Methyläther, $(CH_3)_2O$ (*Dumas*, *Péligot*), ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, unter — 20° flüssig; er ist dem Aethyläther sehr ähnlich. Wird in England als Alkoholicum im Grossen dargestellt.

Chlormethyläther, $CH_2Cl-O-CH_3$, entsteht bei Einwirkung von Salzsäure auf ein Gemisch von Formaldehyd und Methylalkohol (siehe Aldehyde, Additionsreact. sub 2). Fl., S.-P. 60°.

Aethylcetyl- und **Dicetyläther** sind bei gew. Temp. fest.

Auch einige Aether mit ungesättigten Alkoholradicalen sind bekannt, z. B. **Allyläther**, $(C_3H_5)_2O$, und **Vinyläthyläther**, $C_2H_3-O-C_2H_5$ (Siedepunkt wie Aether). Dieselben können Brom addiren.

Isomerien. Die allgemeine Formel der gesättigten Aether ist $C_nH_{2n+2}O$. Jedem Aether entspricht also ein gesättigter Alkohol, $C_nH_{2n+2}O$, welcher demselben isomer ist; z. B.:

C_2H_6O = Methyläther oder Aethylalkohol;

$C_4H_{10}O$ = Diäthyläther oder Butylalkohol u. s. f.

Von $C_4H_{10}O$ an sind aber auch verschiedene isomere Aether denkbar und bekannt; z. B. ist

$(C_2H_5)_2O$ isomer $CH_3.O.C_3H_7$ (= $C_4H_{10}O$);

desgleichen haben die Formel $C_6H_{14}O$:

Methylamyläther $CH_3.O.C_5H_{11}$,

Aethylbutyläther $C_2H_5.O.C_4H_9$ und

Dipropyläther $C_3H_7.O.C_3H_7$. Derartige Isomerien beruhen darauf, dass die Alkoholradicale (und Wasserstoff) einander homolog sind, so dass bei im Ganzen gleicher Anzahl von Kohlenstoffatomen auch die Summe der Wasserstoffatome gleich sein muss.

Man bezeichnet eine solche Isomerie, welche dadurch bedingt ist, dass Alkoholradicale, welche in den verschiedenen Fällen ungleich sind, deren Summe aber gleich ist, durch Vermittelung eines mehrwerthigen Elementes, hier Sauerstoff, verbunden sind, als **Metamerie**. Eines der Alkoholradicale kann auch durch Wasserstoff ersetzt sein.

Die Ermittelung der *Constitution* der Aether gründet sich a) auf ihre Synthese nach Bildungsweise 1. oder 2.; b) auf ihren Zerfall durch Jodwasserstoff nach S. 100.

Auch die Alkohole und die gleich viele Kohlenstoffatome enthaltenden Aether sind also „metamer". Hiernach sind Alkohole Verbindungen, welche Wasserstoff und ein Alkoholradical, Aether hingegen solche, welche zwei Alkoholradicale durch Vermittelung von Sauerstoff gebunden enthalten.

Es versteht sich von selbst, dass bei den Aethern ferner alle diejenigen Isomerien vorkommen können, welche die Alkohole, und mithin Alkoholradicale, unter sich zeigen.

Arten der Structurisomerie. Die bis jetzt besprochenen Isomerien sind (abgesehen von der stereochemischen Isomerie) dreierlei Art. Die erste war die Isomerie der höheren Paraffine; man nennt sie, da sie auf eine Verschiedenheit der Kohlenstoffkette zurückzuführen ist, oft Kettenisomerie. Die Isomerie zwischen Aethylen- und Aethylidenchlorid, oder zwischen primärem und secundärem Propylalkohol beruht auf der Verschiedenheit des Ortes des eingetretenen Halogens oder Hydroxyls bei gleicher Kohlenstoffatomkette: man nennt sie Ortsisomerie oder Stellungsisomerie. Zu diesen Arten von Isomerie kommt als dritte die Metamerie. — Weitere Arten sind bei den Ketonen und den Benzolderivaten zu besprechen.

B. Geschwefelte Alkohole und Aether.

Von den Alkoholen und Aethern leiten sich durch Ersetzung des Sauerstoffatoms gegen ein Schwefelatom schwefelhaltige Substanzen ab. Dieselben sind leichte, anfangs sehr leicht flüchtige, in Wasser fast unlösliche farblose Flüssigkeiten, meist von durchdringendem, lauchartigem, widerwärtigem (in ganz reiner Form ätherischem) Geruch. Bei den höheren Homologen wird gemäss der Erhöhung des Siedepunktes der Geruch schwächer und die Löslichkeit in Wasser geringer, wogegen sie in Alkohol und Aether löslich bleiben. Sie sind leicht entzündlich.

Die Thioalkohole, $C_nH_{2n+1}.SH$, auch Mercaptane („o. N." Thiole) oder Alkylsulfhydrate genannt, z. B. $C_2H_5.SH$, Mercaptan (Aethanthiol) haben den chemischen Charakter einer schwachen Säure und sind im Stande, Salze, „Mercaptide", zu bilden, zumal mit Quecksilberoxyd. Sie lösen sich in starker Kalilauge. Ihr Siedepunkt liegt wesentlich niedriger als derjenige der correspondirenden Alkohole.

Die Thioäther, $(C_nH_{2n+1})_2S$, auch als Alkylsulfide bezeichnet, z. B. $(C_2H_5)_2S$, Aethylsulfid (Aethan-thio-äthan), sind hingegen neutrale, flüchtige Flüssigkeiten ohne Säurecharakter

Beide Classen von Verbindungen leiten sich vom Schwefelwasserstoff ab durch Ersetzung entweder eines oder beider Wasserstoffatome gegen Alkoholradicale, wie man in ähnlicher Weise Alkohol und Aether von Wasser ableitet:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S \qquad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S.$$

Ist im Schwefelwasserstoff nur ein Wasserstoffatom ersetzt gegen Alkoholradical, so ist noch eines übrig, welches, in der Verbindung seinen ursprünglichen Charakter bewahrend, leicht gegen Metalle ersetzbar ist. Dem entsprechend sind die Mercaptane einwerthige Verbindungen von schwachem Säurecharakter.

Die **Constitution** dieser Verbindungen ergiebt sich ohne Weiteres aus ihren Bildungsweisen.

Bildungsweisen. Die *Mercaptane* entstehen:

1. Aus Halogenalkyl oder ätherschwefelsaurem Salz (s. S. 113) durch Erwärmen mit Kaliumsulfhydrat in concentrirter alkoholischer resp. wässeriger Lösung:

$$C_2H_5\,|\,Br + K\,|\,SH = C_2H_5.SH + KBr.$$

2. Ferner aus Alkoholen durch Erhitzen mit Schwefelphosphor (Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel, *Kekulé*).

Analog entstehen die *Thioäther*: 1) aus Halogenalkyl oder alkylschwefelsaurem Salz durch neutrales Schwefelkalium:

$$2\,C_2H_5.SO_4K + K_2S = (C_2H_5)_2S + 2K_2SO_4;$$

2) durch Behandlung der Aether mit Phosphorpentasulfid;

3) aus Halogenalkyl und Mercaptannatrium;

4) durch Destillation der Quecksilbermercaptide, neben Quecksilbersulfid.

5) Bei gewissen complicirteren Verbindungen, speciell der aromatischen Reihe, vermag Schwefel in der Hitze auch direct substituirend an Stelle von Wasserstoff einzutreten, nicht hingegen bei den Paraffinen.

Auch „gemischte Sulfide“ (s. „gemischte Aether“) sind darstellbar, z. B. $C_2H_5.S.CH_3$, Aethylmethylsulfid.

Verhalten. A. der *Mercaptane*. 1. Die Alkalisalze entstehen durch Einwirkung von metallischem Kalium oder Natrium. Die Quecksilbersalze bilden sich beim Erwärmen der alkoholischen Mercaptanlösung mit Quecksilberoxyd („Mercaptan“ = „mercurio aptum“). Quecksilberchlorid giebt schwer lösliche Doppelverbindungen. Die Bleisalze entstehen aus Mercaptan und Bleiacetat in alkoholischer Lösung und sind meist gelb gefärbt.

2. Salpetersäure führt die Mercaptane über in Alkylsulfosäuren, z. B.:

$$C_2H_5.SH + 3O = C_2H_5.SO_3H \text{ (Aethylsulfosäure).}$$

3. Die Mercaptane oxydiren sich in Form der Natriumsalze durch Jod oder Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 (B. 18, 3178), häufig auch in ammoniakalischer Lösung an der Luft zu *Disulfiden*, z. B. *Aethyldisulfid*, $(C_2H_5)_2S_2$:

$$2\,C_2H_5S.Na + J_2 = (C_2H_5)_2S_2 + 2NaJ,$$

welche durch nascirenden Wasserstoff wieder reducirt werden und mit Salpetersäure *Disulfoxyde*, z. B. *Aethyldisulfoxyd*, $(C_2H_5)_2S_2O_2$, liefern.

4. Durch **concentrirte Schwefelsäure** entstehen keine den Aetherschwefelsäuren analogen Producte, sondern Disulfide, wobei die Schwefelsäure selbst zu Schwefeldioxyd reducirt wird.

B. Verhalten der *Thioäther*. 1. Sie geben mit Metallsalzen **Doppelverbindungen**, z. B. $(C_2H_5)_2S.HgCl_2$.

2. Sie zeigen die Fähigkeit, **Halogen** oder **Sauerstoff** zu binden. So bildet Aethylsulfid mit Brom ein **Dibromid**, $(C_2H_5)_2S.Br_2$, mit verdünnter Salpetersäure das *Diäthylsulfoxyd*:

$$(C_2H_5)_2S + O = (C_2H_5)_2SO.$$

Durch stärkere Oxydation werden die Sulfide oder Sulfoxyde in *Sulfone* verwandelt, z. B.: Aethylsulfid in *(Di)äthylsulfon*, $(C_2H_5)_2SO_2$, Aethylmethylsulfid in *Aethylmethylsulfon*, $(CH_3)(C_2H_5)SO_2$. *Die Sulfoxyde werden durch nascirenden Wasserstoff zu Sulfiden reducirt, nicht aber die (einfacheren) Sulfone.*

3. Sehr interessant ist das Verhalten der Sulfide gegen *Halogenalkyl*. Z. B. vereinigen sich Schwefelmethyl und Jodmethyl schon in der Kälte zu *Trimethylsulfonium*-(auch „*sulfin*-“)*jodid*, $(CH_3)_3SJ$, welches beim Erhitzen rückwärts in seine Componenten zerfällt. Dasselbe verhält sich ganz wie ein jodwasserstoffsaures Salz, und liefert mit feuchtem Silberoxyd (nicht mit Alkali) eine Base: *Trimethylsulfoniumhydroxyd*, $(CH_3)_3S.OH$. Dieselbe steht als Base an Stärke dem Kalihydrat nicht nach, und ist demselben ausserordentlich ähnlich.

Methylsulfhydrat (Methanthiol), $CH_3.SH$ (*Dumas* und *Péligot*). Findet sich in den gasförmigen Producten von bei Luftabschluss verlaufenden Gährungen von Eiweiss etc., daher auch z. B. in den menschlichen Darmgasen. Widerlich riechende Flüssigkeit, schon bei $+6^0$ siedend. Leichter als Wasser.

Methylsulfid (Methan-thio-methan), *Schwefelmethyl*, $(CH_3)_2S$ (*Regnault*). Unangenehm bezw. ätherisch riechende Flüssigkeit. S.-P. 37^0.

Aethylsulfhydrat (Aethanthiol), *Aethylmercaptan*, „*Mercaptan*“, $C_2H_5.SH$, gleich $CH_3—CH_2.SH$ (*Zeise*, 1833). Aeusserst widrig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 36^0. Dient technisch zur Darstellung von Sulfonal. Metallisches Natrium oder Natriumäthylat in Alkohol erzeugt

Natriummercaptid, $C_2H_5.SNa$. Weisse, krystallinische Masse.

Quecksilbermercaptid, $(C_2H_5.S)_2Hg$ (s. o.), bildet aus Alkohol krystallisirende weisse Blättchen. Mit Quecksilberchlorid liefert Mercaptan einen weissen Niederschlag von $C_2H_5.S.HgCl$.

Aethylsulfid, „*Diäthylsulfid*“, *Schwefeläthyl*, $(C_2H_5)_2S$. Flüssigkeit vom Siedepunkt 92°, in Wasser unlöslich. Seine Bromverbindung $(C_2H_5)_2SBr_2$ (s. o.) bildet gelbe Octaëder.

Aethyldisulfid (Aethan-dithio-äthan), $(C_2H_5)_2S_2$. Darstellung aus Mercaptan und Jod. Unangenehm riechende, relativ hoch, bei 151°, siedende Flüssigkeit.

Aethylsulfoxyd (Aethan-sulfoxy-äthan), *Diäthylsulfoxyd*, $(C_2H_5)_2SO$. Dicke, wasserlösliche Flüssigkeit, welche sich mit 1 Mol. Salpetersäure vereinigen kann. Leicht reducirbar zum Sulfid.

Aethylsulfon (Aethan-sulfon-äthan), *Diäthylsulfon*, $(C_2H_5)_2SO_2$. Krystalle; siedet unzersetzt und ist nicht reducirbar.

Trimethylsulfoniumjodid, $(CH_3)_3SJ$ (s. o.), entsteht auch durch Erhitzen von Jodmethyl mit Schwefel. Weisse, wasserlösliche Krystalle.

Trimethylsulfoniumhydroxyd, $(CH_3)_3S.OH$ (*Oefele* 1833, *Cahours*). Aus dem Jodid durch feuchtes Silberoxyd darzustellen (s. o.). Dem Kalihydrat sehr ähnliche, nicht unzersetzt flüchtige Base, welche aus der Luft Kohlensäure anzieht, die Haut ätzt, Ammoniak austreibt, mit Säuren unter Wärmeentwickelung Salze bildet etc.

Die beschriebenen Verbindungen haben besonderes Interesse für die Frage nach der **Werthigkeit des Schwefels.**

Da im Aethylsulfid beide Alkoholradicale an Schwefel gebunden sind, so wird dies auch im Aethylsulfon der Fall sein. Anderenfalls wären die Sulfone voraussichtlich leicht verseifbar (siehe äthylschweflige Säure). Der Schwefel ist ihnen daher wahrscheinlich sechswerthig, entsprechend der Formel $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$. Isomere der Sulfone, welche leicht verseifbar sind, hat man neuerdings kennen gelernt (s. *Otto*, B. **18**, 2500; **26**, 430). Auch die Sulfoniumhydroxyde lassen sich bei Annahme zweiwerthigen Schwefels nur gezwungen als additionelle Verbindungen erklären. Die Formel $(CH_3)_2S + CH_3OH$ für Trimethylsulfoniumhydroxyd würde keine Rechenschaft von dem stark basischen Charakter dieser Substanz geben, da nicht verständlich wäre, wie ein solcher durch Hinzutreten des neutralen Methylalkohols zu dem gleichfalls neutralen Methylsulfid hervorgerufen werden sollte. Wahrscheinlicher ist eine Formel:

$$(CH_3)_3\overset{IV}{\equiv}S{-}(OH) \quad \text{oder} \quad (CH_3)_3\overset{VI}{\underset{\|}{\equiv}}S{-}(OH),$$

wenngleich auch eine solche nicht alle Schwierigkeiten hebt.

In Bezug auf **Isomerien** walten im Uebrigen bei den Schwefelverbindungen dieselben Verhältnisse ob, wie bei den entsprechenden Sauerstoffverbindungen.

Auch **Sulfide ungesättigter Alkoholradicale** existiren, z. B.:

Vinylsulfid (Aethen-thio-äthen), $(C_2H_3)_2S$, in *Allium ursinum* nachgewiesen, Siedepunkt 101°, und

Allylsulfid (Propen-thio-propen), $(C_3H_5)_2S$ (*Wertheim*, 1844), welches im Oel von Allium sativum, dem Knoblauchöl, in Thlaspi arvense etc. enthalten und aus Allyljodid durch Schwefelkalium darstellbar ist (*Hofmann*, *Cahours*). S.-P. 140°. (Vgl. aber B. 25, R. 910.

Selen- und Tellurverbindungen von Alkoholradicalen sind zum Theil durch höchst widerwärtigen, ekelhaften, lang anhaltenden Geruch ausgezeichnet.

C. Ester der Alkohole (mit anorganischen Säuren), und ihre Isomeren.

Man kann die Ester (s. S. 79 u. 87) von den Säuren in der Weise ableiten, dass man den vertretbaren Wasserstoff der letzteren gegen Alkoholradicale austauscht, wie die Salze durch Austausch des Wasserstoffs gegen Metall entstehen:

HNO_3 KNO_3 $(C_2H_5)NO_3$.

Oder man leitet sie von den Alkoholen ab durch Austausch des alkoholischen Wasserstoffatoms gegen das Säureradical (resp. den mit OH verbundenen Säurerest):

$C_2H_5.O.H$ $C_2H_5.O.(NO_2)$ $C_2H_5.O.(SO_3H)$.

Die verschiedenen Schreibweisen der Ester, wie $(C_2H_5)NO_3$, $NO_3(C_2H_5)$, $C_2H_5.O.NO_2$ etc., sind völlig gleichberechtigt.

Von einbasischen Säuren giebt es nur eine Art von Estern, welche den neutralen Salzen derselben analog sind: die neutralen Ester.

Von zweibasischen Säuren existiren zwei Reihen von Estern: 1. saure Ester, den sauren Salzen, und 2. neutrale Ester, den neutralen Salzen entsprechend, z. B.:

$(C_2H_5)HSO_4$, saurer Ester, und
$(C_2H_5)_2SO_4$, neutraler Ester der Schwefelsäure.

Von dreibasischen Säuren kennt man, wie drei Arten von Salzen, so auch drei Esterarten etc.

Die Zusammensetzung der Ester ist daher jener der Salze vollkommen analog, so dass man in die Definition der mehrbasischen Säuren ihr Verhalten bei der Esterbildung mit einschliessen kann.

Die neutralen Ester sind meist flüssig, von neutraler Reaction und oft sehr angenehmem Geruch, sowie relativ niedrigem Siedepunkte; sie sind (event. im Vacuum) unzersetzt flüchtig und meistens in Wasser fast oder ganz unlöslich.

Die sauren Ester hingegen, auch Estersäuren genannt, sind sauer reagirende und weit unbeständigere, in Wasser gewöhnlich sehr leicht lösliche Substanzen, die nicht ohne Zersetzung flüchtig sind und noch als Säuren fungiren, also Salze und Ester bilden können. Sie sind geruchlos.

Alle Ester sind dadurch charakterisirt, dass sie beim Kochen mit Alkalien oder mit Säuren, oder auch beim Ueberhitzen mit Wasserdampf (auf 150°, 180°), zuweilen schon beim Mischen mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasseraufnahme rückwärts in ihre Componenten zerfallen, „verseift" werden (s. S. 84).

Bildungsweisen. 1. Ester entstehen häufig direct aus ihren Componenten unter Wasseraustritt (Gleichung S. 87).

Indessen tritt eine solche Reaction nur dann ein, wenn das dabei entstehende Wasser irgendwie, z. B. durch Verwandtschaft zu der angewandten Säure, etwa concentrirter Schwefelsäure, unschädlich gemacht wird, da sonst im umgekehrten Sinne der Gleichung wieder Zersetzung rückwärts vor sich gehen würde.

Eine directe Esterbildung verläuft nicht quantitativ, wegen der störenden Einwirkung des bei der Reaction entstehenden Wassers; bei äquivalenten Mengen Alkohol und Säure wird ein, selbst bei anhaltendem Erwärmen nicht überschreitbarer, Gleichgewichtszustand erreicht; ein Ueberschuss von Säure oder Alkohol vermehrt die Ausbeute. Man lässt daher häufig die Säure in statu nascendi einwirken, indem man ein Salz derselben mit concentrirter Schwefelsäure und dem Alkohol gemischt destillirt, oder indem man ein Gemisch des Alkohols und der Säure in auf 130° erhitzte concentrirte Schwefelsäure tropfen lässt, wobei der Ester überdestillirt, oder indem man jenes Gemisch mit gasförmiger Salzsäure sättigt. Letzteres ist eine sehr gebräuchliche Methode, welche zum Theil wohl ähnlich wie Bildungsweise 3. verläuft. Vergl. S. 99, sub 1.

2. Man behandelt den Alkohol mit dem Chlorid der Säure, z. B.:

$$SOCl_2 + 2\,C_2H_5.OH = SO(OC_2H_5)_2 + 2\,HCl.$$

3. Man erhitzt das Silbersalz der Säure mit Alkyljodid:

$$2\,C_2H_5J + SO_4Ag_2 = SO_4(C_2H_5)_2 + 2\,AgJ.$$

Es ist dies eine sehr allgemein anwendbare, auf doppeltem Austausch beruhende Methode, welche aber oft zu Isomeren der zu erwartenden Ester führt (s. u.).

Ausser den wirklichen Säureestern werden in dieser Abtheilung auch einige Classen von Säurederivaten abgehandelt, welche jenen isomer sind und sich von ihnen zumal durch ihre *Nichtverseifbarkeit*, also durch *grössere Beständigkeit*, unterscheiden: die Nitroverbindungen, Sulfosäuren, Phosphinsäuren etc. Auch sollen aus Zweckmässigkeitsgründen bereits hier die Cyanwasserstoffsäure-Derivate der Alkohole besprochen werden. Dieselben zeigen gleichfalls nicht die normale Ester-Verseifbarkeit in Alkohol und Säure, zerfallen vielmehr durch verseifende Mittel in anderer Richtung.

1. Ester der Salpetersäure.

Man stellt dieselben direct aus den Componenten dar, wobei man zur Vermeidung von Oxydationswirkungen etwas Harnstoff zusetzt.

Sie sind bewegliche Flüssigkeiten von angenehmem Geruch und süssem Geschmack, aber bitterem Nachgeschmack, welche in Wasser fast unlöslich sind.

Die Salpetersäureester enthalten sehr viel Sauerstoff im Molecül in leicht abgebbarer Form, und explodiren daher bei plötzlichem starkem Erhitzen. Sie sind leicht verseifbar durch Kochen mit Alkalien. Zinn und Salzsäure reduciren sie zu Hydroxylamin, NH_2OH, z. B.:
$C_2H_5(NO_3) + 3\,Sn + 6\,HCl = C_2H_5OH + NH_3O + 3\,SnCl_2 + H_2O$;
also tritt auch hier Abspaltung des Stickstoffs vom Alkoholradical, ähnlich wie bei der Verseifung, ein.

Salpetersäuremethylester, $CH_3.(NO_3), = CH_3.O.(NO_2)$, ist eine farblose, bei 66° siedende Flüssigkeit.

Salpetersäureäthylester, $C_2H_5.O.(NO_2)$ (*Millon*), Siedepunkt 86°. Brennbar mit weissem Licht.

2. Derivate der salpetrigen Säure. (Nitrite und die isomeren Nitroverbindungen.)

α. Ester der salpetrigen Säure, HNO_2.

Werden durch Einleiten von Stickstofftrioxyd in die Alkohole, oder durch Einwirkung von Alkalinitrit und Schwefelsäure auf dieselben erhalten. Gewürzig riechende Flüssigkeiten von neutraler Reaction und sehr niedrigem Siedepunkte. Sie sind *leicht verseifbar;* auch durch Wasserstoff in statu nascendi wird *Alkohol* zurückgebildet, neben Ammoniak.

Constitution: siehe Nitroverbindungen.

Aethylnitrit, $C_2H_5.O.(NO)$ (*Kunkel*, 1681, früher „versüsster Weingeist" oder „Salpeteräther" genannt). Darstellung:

Wallach, A. 253, 251. Bewegliche Flüssigkeit, durchdringend ätherisch, etwa wie Borsdorfer Aepfel riechend und eigenthümlich stechend schmeckend. Siedepunkt + 18°. Brennt mit heller weisser Flamme. Die weingeistige Lösung ist als „Spiritus aetheris nitrosi" officinell und wird als Geschmackscorrigens verwendet.

Aethyl- wie auch Amylnitrit werden zur Darstellung von Diazoverbindungen (s. d.), sowie von Nitrosaten (s. S. 56) angewandt.

Methylnitrit, $CH_3.O.NO$. Gasförmig.

Amylnitrit, $C_5H_{11}.O.NO$. Siedepunkt 96°. Schwach gelbliche Flüssigkeit. Wird als Arzneimittel verwendet; es bewirkt Erweiterung der Blutgefässe und Erschlaffung der contractilen Muskeln.

Mit diesen Estern sind isomer die

β. Nitroderivate der Kohlenwasserstoffe.

Dieselben sind meist farblose Flüssigkeiten von ätherischem Geruch, welche sich in Wasser kaum oder nicht lösen, und wesentlich höher sieden als die Isomeren. Sie sind, wie letztere, unzersetzt destillirbar, und einzelne explodiren bei raschem Erhitzen. Von den Salpetrigsäure-Estern sind sie fundamental dadurch verschieden, dass sie *nicht verseifbar* sind und durch Reduction *Amidoverbindungen*, Amine (s. d.) liefern, dass also der Stickstoff nicht abgespalten wird:

$$CH_3.NO_2 + 3H_2 = CH_3.NH_2 + 2H_2O.$$

Nitromethan, $CH_3.NO_2$ (*Kolbe*; *V. Meyer*, 1873). Siedepunkt 99 bis 101°. Schwerer als Wasser.

Nitroäthan, $C_2H_5.NO_2$ (*V. Meyer* und *Stüber*, 1872). Siedepunkt 113 bis 114°. Der Dampf explodirt noch nicht bei weit höherer Temperatur. Brennt mit heller Flamme.

Bildungsweisen. Die Nitroverbindungen entstehen: 1. durch Behandlung von Jodalkyl mit salpetrigsaurem Silber (*V. Meyer*): $CH_3J + AgNO_2 = CH_3.NO_2 + AgJ$.

Hieraus entsteht aus Jodmethyl Nitromethan; aus Jodäthyl hingegen Nitroäthan zu etwa gleichen Theilen mit dem Isomeren. Aus den höheren Alkyljodiden entstehen, neben zurücktretenden Mengen Nitroalkyl, überwiegend Salpetrigsäureester. Von diesen sind erstere durch Destillation leicht zu trennen.

2. Ferner bildet sich Nitromethan aus monochloressigsaurem Kali und salpetrigsaurem Kali, durch Austausch von Chlor gegen die Nitrogruppe und Abspaltung von Kohlensäure (*Kolbe*).

3. Höhere Homologe des Nitromethans und -äthans entstehen aus Halogennitromethan(äthan) mit Zinkalkyl (B. 26, 129).

4. Durch Einwirkung heisser verdünnter Salpetersäure (specif. Gew. 1,075) unter Druck auf die Paraffine (B. 25, R. 108; 26, R. 879; 27, R. 468; 28, 1853); z. B.:

$$C_6H_{14} + HNO_3 = C_6H_{13}.NO_2 \text{ (Nitrohexan)} + H_2O.$$

Concentrirte Salpetersäure wirkt hier nicht nitrirend, im Gegensatz zu den Benzolkohlenwasserstoffen.

Die **Constitution** der Nitroverbindungen ergiebt sich aus der Thatsache, dass sie nicht verseifbar sind, dass bei ihrer Reduction der Stickstoff nicht abgespalten wird, und letzterer in den hierdurch entstehenden Aminen (s. d.) direct an Kohlenstoff gebunden ist. Daher muss auch in ihnen der *Stickstoff direct an das Alkoholradical*, d. h. an *Kohlenstoff gebunden* sein, so dass ihre Constitutionsformel ist: $R-NO_2$; z. B. Nitromethan, $CH_3.NO_2$, d. i. (je nachdem Stickstoff fünf- oder dreiwerthig ist):

$$H_3C-N\leqslant^{O}_{O} \quad \text{oder} \quad H_3C-N<^{O}_{\dot{O}}.$$

Direct an ein Alkoholradical gebundener Stickstoff wird also durch verseifende Mittel nicht abgespalten.

Da der Stickstoff der isomeren Salpetrigsäureester hingegen bei der Verseifung wie auch bei der Reduction leicht vom Alkoholradical abgelöst, und hierbei Alkohol zurückgebildet wird, so ist jener offenbar *nicht direct* an Kohlenstoff gebunden, sondern durch *Vermittelung* von *Sauerstoff*. Die Salpetrigsäureester erhalten daher die Constitutionsformel R.O.(NO); z. B Methylnitrit, $CH_3.O.(NO)$, d. i. (bei dreiwerthigem Stickstoff): $CH_3-O-N=O$.

Hieraus folgt für die **salpetrige Säure** als hypothetisches Hydrat die Formel H.O.N:O, als Anhydrid die Formel $(NO)_2O$. Gleichzeitig ergiebt sich hieraus die **Constitution** der **Salpetersäure**. Die aromatischen Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzol, C_6H_6, erzeugen mit letzterer Nitroverbindungen, nach folgendem Schema:

$$C_6H_5.H + HNO_3 = C_6H_5.NO_2 + H_2O.$$

Die Salpetersäure enthält also eine Nitrogruppe (oben besprochener Constitution), an Hydroxyl gebunden, entsprechend der Formel $H.O.NO_2$.

Verhalten. 1. Durch Reductionsmittel, wie Eisen und Essigsäure, Zinn und Salzsäure, entstehen Amine, s. oben.

Als Zwischenproducte treten dabei Alkyl-Hydroxylamine (S. 127) auf, B. 25, 1714; 27, 1350.

2. Sind die Nitroverbindungen primär oder secundär, d. h. leiten sie sich von primären oder secundären Alkoholen ab,

so dass das die Nitrogruppe bindende Kohlenstoffatom gleichzeitig noch mit Wasserstoff verbunden ist, so wird in den alsdann vorhandenen Atomgruppen $-CH_2.NO_2$ oder $=CH.NO_2$ der Wasserstoff durch Metalle ersetzbar. Solche Nitroverbindungen besitzen daher den Charakter von *Säuren*.

So entsteht z. B. aus Nitromethan durch alkoholisches Natron das Salz $CH_2Na.NO_2$, explosive, feine Nadeln (vergl. B. 28, 202).

Anders verhalten sich die Nitroverbindungen tertiärer Alkohole (z. B. tertiäres Nitrobutan). Da sie an dem die Nitrogruppe bindenden Kohlenstoffatom keinen Wasserstoff enthalten, so haben sie *keinen Säurecharakter*. Der acidificirende Einfluss der Nitrogruppe erstreckt sich nicht auf Wasserstoffatome, die sich an anderen Kohlenstoffatomen befinden.

Der Wasserstoff in den primären und secundären Nitroderivaten, welcher am gleichen Kohlenstoffatom steht wie die Nitrogruppe, kann auch gegen Brom ersetzt werden. So lange neben diesem Brom und der Nitrogruppe noch Wasserstoff an dem betreffenden Kohlenstoffatom vorhanden ist, besitzt dieser stark sauren Charakter; wird er aber auch gegen Brom ersetzt, so wird die Verbindung neutral; z. B. ist $CH_3.CBr_2.NO_2$, Dibromnitroäthan, neutral.

3. Die primären Nitroverbindungen geben mit concentrirter Salzsäure bei 140° Säuren der Essigsäurereihe von gleichem Kohlenstoffgehalte, neben Hydroxylamin.

4. Die Nitroalkyle verhalten sich gegen salpetrige Säure sehr verschieden. Die primären geben damit Nitrolsäuren, die secundären Pseudonitrole, die tertiären reagiren nicht damit. So entsteht aus Nitroäthan, $CH_2-C\lessdot^{H_2}_{NO_2}$, „Aethylnitrolsäure“, $CH_3-C\lessdot^{N.OH}_{NO_2}$, eine lichtgelbe Krystalle bildende Säure, deren Alkalisalze intensiv roth gefärbt sind. Analog verhält sich normales Nitropropan. Hingegen giebt secundäres Nitropropan, $(CH_3)_2=CH(NO_2)$, das „Propylpseudonitrol“, $(CH_3)_2=C(NO)(NO_2)$ (?), eine weisse, krystallisirte, indifferente, nicht saure Substanz, die geschmolzen oder in Lösung blau gefärbt ist.

Diese Reactionen, welche übrigens nur bei den niedrig-molecularen Alkoholen eintreten (bei den primären bis C_8, bei den secundären bis C_5; Reaction auf hochmoleculare Nitroverbindungen, s. B. 28, 1850), sind geeignet zur Unterscheidung der primären, secundären oder tertiären Natur eines Alkohols (S. 87). Man löst die aus deren Jodiden leicht darstellbaren Nitrokohlenwasserstoffe in Kalilauge, versetzt mit Natriumnitrit, säuert mit Schwefelsäure an, macht wieder alkalisch und beobachtet, ob eine Rothfärbung (primärer) oder eine Blaufärbung (secundärer) oder gar keine Färbung (tertiärer Alkohol) auftritt.

Anhang zu den Nitroverbindungen.

Chlorpikrin, $CCl_3.NO_2$, ist eine schwere Flüssigkeit von äusserst stechendem Geruche, und dem Siedepunkt 112°, welche aus vielen Kohlenwasserstoffverbindungen bei gleichzeitiger Einwirkung von Salpetersäure und Chlor, Chlorkalk etc., besonders reichlich aus Pikrinsäure und Chlorkalk entsteht.

Auch Di-, Tri- und Tetranitroderivate der gesättigten Kohlenwasserstoffe existiren, so **Dinitromethan**, $CH_2(NO_2)_2$, gelbliches, sehr unbeständiges Oel, das Metallsalze liefert (B. 26, 3003); **Nitroform**, $CH(NO_2)_3$, eine in ihrer Zusammensetzung dem Chloroform entsprechende gelbe, krystallisirbare Verbindung, und **Tetranitromethan**, $C(NO_2)_4$, weisse Krystalle, unzersetzt siedend.

3. Derivate der untersalpetrigen Säure.

Die untersalpetrige Säure, HNO resp. $H_2N_2O_2$, kann in einen Ester von der Formel $(C_2H_5)_2N_2O_2$, **Diazoäthoxan** (*Zorn*), übergeführt werden, ein schon bei 40° explodirendes Oel.

Ueber *Nitrosochloride*, $R''Cl(NO)$, vgl. S. 61 u. B. 26, R. 496.

4. Ester von Säuren des Chlors

sind bekannt, z. B. **Unterchlorigsäureäthylester**, $C_2H_5.O.Cl$, und **Ueberchlorsäureäthylester**, $C_2H_5.O.ClO_3$. Leicht explodirende Flüssigkeiten. Ersterer entsteht durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Natronlauge und Alkohol, und siedet bei 36°.

5. Ester der Schwefelsäure.

Die neutralen Ester entstehen: a) aus rauchender Schwefelsäure und Alkohol; b) aus Silbersulfat und Alkyljodid; c) aus Alkoholen und Sulfurylchlorid:

$$SO_2Cl_2 + 2\,C_2H_5OH = SO_2(OC_2H_5)_2 + 2\,HCl.$$

Die sauren Ester der primären Alkohole, „Aetherschwefelsäuren" genannt, entstehen direct aus den Componenten. Tertiäre Alkohole liefern keine Aetherschwefelsäuren.

a) **Schwefelsäureäthylester**, $(C_2H_5)_2SO_4$, ist eine farblose, in Wasser unlösliche, ölige Flüssigkeit von angenehmem, pfefferminzartigem Geruche. Bei starker Kälte fest. Siedepunkt 208°.

Leicht verseifbar durch Erwärmen mit Alkohol (Aetherbildung) oder Kochen mit Wasser, nur langsam durch kaltes Wasser.

b) **Aethylschwefelsäure**, $C_2H_5.SO_4H$, $= C_2H_5.O.SO_3H$ (1802 *Dabit*), entsteht beim Vermischen von Alkohol und Schwefel-

säure nach der bei Aether gegebenen Gleichung 1), indess nicht quantitativ; es tritt ein Gleichgewichtszustand ein (s. S. 108).

Sie unterscheidet sich von der Schwefelsäure scharf durch die Wasserlöslichkeit ihrer Baryum-, Calcium- und Bleisalze und kann daher von ihr durch Darstellung dieser Salze mittelst Baryumcarbonat etc. leicht getrennt werden. Sie entsteht auch aus Aethylen und Schwefelsäure bei höherer Temperatur. Bildet schön krystallisirende Salze, welche oft schon beim Kochen der concentrirten wässerigen Lösung langsam Spaltung in schwefelsaures Salz und Alkohol erleiden, zumal bei Gegenwart überschüssigen Alkalis. Dieselben werden häufig statt Jodäthyl etc. zur Darstellung anderer Aethylverbindungen benutzt.

Die freie Säure wird aus dem Baryumsalze durch die berechnete Menge Schwefelsäure dargestellt und ist eine farblose, ölige, am Glase nicht haftende Flüssigkeit, die langsam schon beim Verdunsten oder Aufbewahren der Lösung, schnell beim Kochen, in Alkohol und Schwefelsäure zerfällt, d. h. verseift wird.

Die Methyl-, Amyl- etc. Verbindungen sind analog.

6. Derivate der schwefligen Säure (Schwefligsäureester und die isomeren Sulfosäuren).

α. Ester der schwefligen Säure.

a) **Schwefligsäureäthylester**, $SO_3(C_2H_5)_2$, ist eine ätherisch riechende, aus Thionylchlorid, $SOCl_2$, und Alkohol darstellbare Flüssigkeit von Pfefferminzgeruch, welche durch Wasser schnell verseift wird.

b) **Aethylschweflige Säure**, $SO_3.H(C_2H_5)$. Ihr sehr unbeständiges Kalisalz wird aus Schwefligsäureäthylester durch partielle Verseifung mittelst eines Molecüls Kalilauge erhalten:

$$SO_3(C_2H_5)_2 + KOH = SO_3K(C_2H_5) + C_2H_5OH.$$

Die freie Säure ist nicht existenzfähig wegen sofortigen Zerfalls in die Componenten, d. i. Verseifung.

Analoge Ester anderer Alkohole sind bekannt.

β. Sulfosäuren (Sulfonsäuren) und ihre Ester.

Bildungsweisen. 1. Aus Alkyljodid und schwefligsaurem Natron oder Ammoniak entsteht alkylsulfosaures Salz:

$$C_2H_5.J + Na\,SO_3Na = C_2H_5.SO_3Na + NaJ.$$

Statt Alkyljodid kann auch alkylschwefelsaures Salz verwendet werden (B. 23, 908; 24, R. 431).

2. Durch Oxydation von Thioalkoholen mit Salpetersäure oder besser Permanganat entstehen Sulfosäuren:

$$C_2H_5.SH + 3O = C_2H_5.SO_3H.$$

3. Sulfosäureester bilden sich bei der Einwirkung von Jodalkyl auf Silbersulfit:

$$2C_2H_5J + Ag_2SO_3 = (C_2H_5)_2SO_3 + 2AgJ.$$

a) **Aethylsulfosäure**, *Aethansulfosäure*, $C_2H_5.SO_3H$ (*Löwig* 1839, *H. Kopp* 1840), ist eine starke, in Wasser sehr leicht lösliche, hygroskopische, einbasische Säure, welche von der isomeren äthylschwefligen Säure durch ihre Beständigkeit scharf unterschieden ist, indem sie in wässeriger Lösung und auch beim Kochen mit Alkalien oder Säuren *nicht verseift* wird. Wird durch kochende concentrirte Salpetersäure nicht verändert, auch nicht von freiem Chlor, erst schmelzendes Kali zerlegt sie. Schmeckt stark sauer, hinterher unangenehm. Bildet krystallisirende Salze, z. B. $C_2H_5.SO_3K + H_2O$, hygroskopisch; ferner:

$$C_2H_5SO_3Na + H_2O, (C_2H_5.SO_3)_2Ba + 2H_2O \text{ u. s. f.}$$

Mit Fünffach-Chlorphosphor geben die Sulfosäuren **Chloride**, z. B. die Aethylsulfosäure das **Aethylsulfochlorid**, $C_2H_5SO_2Cl$, eine unzersetzt bei 177° siedende Flüssigkeit, die an der Luft raucht und sich mit Wasser wieder zersetzt zu Aethylsulfosäure und Salzsäure. Nascirender Wasserstoff reducirt es zu Mercaptan.

Mit Zinkstaub liefert es das Zinksalz einer eigenthümlichen, in Wasser leicht löslichen, syrupösen Säure, der

Aethylsulfinsäure, $C_2H_5.SO_2H$, welche durch weitere Reduction ebenfalls Mercaptan giebt. Ihr Natriumsalz, mit Aethylbromid, C_2H_5Br, behandelt, giebt Aethylsulfon. Bildet einen dem letzteren isomeren unbeständigen Ester (s. S. 106).

Die **Methylsulfosäure**, $CH_3.SO_3H$, wurde von *Kolbe* 1845 aus der Verbindung $CCl_3.SO_2Cl$, dem **Trichlormethylsulfochlorid**, dargestellt, welches aus der Wechselwirkung von Schwefelkohlenstoff, Chlor und Wasser erhalten worden war. Syrupförmig.

Verwandt mit der Methylsulfosäure sind:

Methandisulfosäure, $CH_2(SO_3H)_2$ (s. Derivate der Glycole);
Methantrisulfosäure, $CH(SO_3H)_3$ (krystallinisch), u. s. f.

b) **Aethylsulfosäureäthylester**, $C_2H_5.SO_3.C_2H_5$, ist isomer dem Schwefligsäureäthylester und als Ester der (beständigen) Aethylsulfosäure nur zur Hälfte verseifbar. Man stellt ihn aus Silbersulfit und Jodäthyl dar. Siedepunkt 213°.

Die Sulfosäureester haben beträchtlich höheren Siedepunkt als die isomeren Schwefligsäureester.

Zur Trennung alkylsulfonsaurer von alkylschwefelsauren Salzen wird mit Anilin auf 170° erhitzt, wobei nur letztere zerfallen (in Olefin und Schwefelsäure).

Constitution. Aus der Bildung der Sulfosäuren aus Thioalkoholen durch Oxydation, und der (indirecten) Umkehrbarkeit dieser Reaction (s. Aethylsulfinsäure) folgt, dass der *Schwefel* in ihnen *direct an das Alkoholradical* gebunden ist; die Aethylsulfosäure hat daher die Constitution $C_2H_5.SO_3H$, d. i. wenn man den Schwefel als sechswerthig betrachtet: $\begin{matrix} C_2H_5 \\ HO \end{matrix}\!\!>\!S\!\!<\!\!\begin{matrix} O \\ O \end{matrix}$.

Hieraus folgt die Constitution des Natriumsulfits zu Na—(SO_3Na), die des hypothetischen Schwefligsäurehydrats zu H—(SO_3H), die der Schwefelsäure zu H—O—(SO_3H).

Die leicht verseifbaren eigentlichen Schwefligsäureester enthalten daher offenbar den Schwefel *nicht direct*, sondern durch Vermittelung von Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden:

Aethylschweflige Säure: $C_2H_5.O.SO_2H$;

Schwefligsäureäthylester, $C_2H_5.O.SO.O.C_2H_5$ oder $SO(OC_2H_5)_2$.

7. Ester von drei- und mehrbasischen Säuren.

Ester der Phosphorsäure: $PO(OR)_3$, $PO(OR)_2(OH)$, und $PO(OR)(OH)_2$(R = Alkyl), existiren; auch solche der phosphorigen und der unterphosphorigen Säure. Mit jenen der beiden letzteren sind verwandt die Phosphinsäuren etc. (s. Phosphine).

Desgleichen existiren Ester der Borsäure und der Kieselsäure.

8. Alkoholderivate der Cyanwasserstoffsäure. (Nitrile und die isomeren Isonitrile.)

Die Cyanwasserstoffsäure, NCH (s. Cyanverbindungen), liefert durch Austausch ihres Wasserstoffatoms gegen Alkoholradicale zwei Classen von Abkömmlingen, welche man beide nicht als Ester bezeichnen kann, da sie bei Verseifung nicht rückwärts in Alkohol und Blausäure, sondern nach anderer Richtung zerfallen.

α. Cyanide der Alkoholradicale, Nitrile.

Farblose, unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten oder feste Körper von nicht unangenehmem, ätherischem, schwach lauchartigem

Geruche, leichter als Wasser, und gegen dieses relativ beständig. Die Anfangsglieder sind mit Wasser mischbar, die höheren darin unlöslich. Sie sieden ungefähr bei gleicher Temperatur wie die zugehörigen Alkohole.

Bildung. 1. Beim Erhitzen von Jodalkyl mit Cyankalium, oder von alkylschwefelsaurem Kali mit Ferrocyankalium.

$$CH_3J + KCN = KJ + CH_3.CN.$$

Methylcyanid

2. Aus den einbasischen Säuren, welche ein Atom Kohlenstoff mehr als die nach 1. zu verwendenden Alkohole enthalten, durch Destillation ihrer Ammoniaksalze, und Behandlung der zunächst unter Wasserabspaltung gebildeten Verbindungen, der *Säureamide* (s. diese), mit einem wasserentziehenden Mittel, z. B. Phosphorpentoxyd (*Hofmann*), auch Phosphorpentachlorid oder -sulfid; auch wohl direct aus den Ammoniaksalzen der Säuren durch Phosphorpentoxyd:

a) $CH_3.COOH + NH_3 = H_2O + CH_3.CO.NH_2$;

Acetamid

b) $CH_3.CO.NH_2 - H_2O = CH_3.CN.$

Zufolge dieser Bildungsweise heissen die Körper auch Nitrile der einbasischen Säuren, z. B. $CH_3.CN$ = Methylcyanid = Acetonitril; $C_2H_5.CN$ = Propionitril etc.

3. Die höheren Nitrile ($C > 5$) entstehen aus den Amiden der um ein Kohlenstoffatom reicheren Säuren der Essigsäurereihe, wie aus den gleich viele Kohlenstoffatome enthaltenden primären Aminen, durch Brom und Natronlauge (*Hofmann*). Siehe „Säureamide".

4. Aus den Oximen der Aldehyde (s. d.) durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid.

Verhalten. 1. Die Nitrile sind sehr reactionsfähige Körper, welche durch verseifende Mittel: Kochen mit Säuren, mit Alkalien, Ueberhitzen mit Wasser zerfallen in diejenigen Säuren, aus welchen sie auch dargestellt werden, und Ammoniak (die Amide der Säuren können dabei als Zwischenproducte entstehen):

a) $CH_3.CN + 2H_2O = CH_3.COOH + NH_3.$

b) $CH_3.CN + H_2O = CH_3.CO.NH_2.$

Es ist dies eine *sehr wichtige Reaction*, weil sie von den Alkoholen $C_nH_{2n+1}.OH$ zu den um ein Kohlenstoffatom reiche-

ren Säuren der Essigsäurereihe $C_nH_{2n+1}.COOH$ führt. (*Dumas, Malaguti, Le Blanc*, sowie *Frankland* und *Kolbe*, 1847).

2. So wie durch Anlagerung von Wasser an Methylcyanid Acetamid, so entsteht mit Schwefelwasserstoff Thiacetamid.

3. Durch Addition von Chlorwasserstoff entstehen Amidchloride oder Imidchloride (s. diese); durch die von Ammoniakbasen: Amidine (s. diese). Auch Halogene addiren sich, wodurch leicht zersetzliche Verbindungen entstehen (siehe Säurederivate).

4. Anlagerung von Wasserstoff führt zu Aminen (S. 123):

$$CH_3.CN + 2H_2 = CH_3.CH_2.NH_2 \text{ (Aethylamin).}$$

5. Durch metallisches Kalium oder durch Salzsäuregas tritt mehrfach Polymerisation ein; so giebt Methylcyanid das Kyanmethin (siehe d.), eine einsäurige, monokline Prismen bildende Base.

Der „*o. N.*" (S. 27) der Nitrile wird durch Anhängen von „*-nitril*" an den Namen des Kohlenwasserstoffes mit gleicher Kohlenstoffzahl gebildet.

Constitution. Siehe bei Isonitrilen.

Acetonitril (Aethannitril), $CH_3.CN$, findet sich in den Destillationsproducten der Zuckerschlempe und im Steinkohlentheer. S.-P. 82°. Brennbar. Mit Wasser mischbar.

Propionitril (Propannitril), $C_2H_5.CN$, **Butyronitril**, $C_3H_7.CN$, **Valeronitril**, $C_4H_9.CN$, sind angenehm bittermandelartig riechende Flüssigkeiten. **Palmitonitril**, $C_{15}H_{31}.CN$, ist paraffinähnlich.

Auch Cyanverbindungen *ungesättigter* Alkoholradicale existiren, z. B. **Allylcyanid**, $C_3H_5.CN$ (siehe Crotonsäure).

Knallsäure. Durch Erwärmen von Alkohol mit Salpetersäure und Mercurinitrat entsteht **Knallquecksilber**, *Quecksilberfulminat*, $C_2HgN_2O_2$; seidenglänzende Prismen, die durch Erhitzen oder Stoss äusserst heftig explodiren. Findet zum Füllen der Zündhütchen, Dynamitpatronen u. s. f. ausgedehnte Verwendung. Concentrirte Salzsäure zersetzt es zu Ameisensäure und *Hydroxylamin*; intermediär entsteht *Formylchloridoxim*, $CHCl = N.OH$ (s. d.; *Scholl*, B. 27, 2816; *Nef*, A. 280, 303). Das analoge **Knallsilber** ist noch explosiver. Die freie Knallsäure ist höchst unbeständig.

Die Constitution der Knallsäure ist noch fraglich. Gegen *Kekulé's* Formel eines Nitroacetonitrils, $CH_2(NO_2).CN$ spricht vor Allem die Spaltung durch Salzsäure (s. o.). Vielleicht ist die Verbindung als Oxim des Kohlenoxyds, *Carbyloxim*, $C=N.OH$ bzw. $[:C=N.OH]_2$ zu betrachten (Lit. s. o.); vergl. indess auch B. 26, 1403; Journ. Chem. Soc. 45, 15.

β. Isocyanide, Isonitrile oder Carbylamine.

Farblose, in Wasser schwer oder nicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeiten von schwach alkalischer Reaction, unerträglichem, furchtbarem Geruche und giftigen Eigenschaften, welche etwas niedriger wie die Nitrile sieden.

Bildung. 1. Durch Erhitzen der Jodide der Alkoholradicale mit Cyansilber (*Gautier*), wobei zunächst eine Doppelverbindung mit Cyansilber entsteht:

$$CNAg + C_2H_5J = AgJ + C_2H_5NC.$$

Aethylisocyanid

Mit Cyankalium entstehen nach S. 117 die Nitrile.

2. Bei der Destillation von alkylschwefelsaurem Kali mit Cyankalium, neben den Nitrilen, in geringer Menge.

3. Aus primären Aminen (siehe diese) bei Einwirkung von Chloroform und alkoholischem Kali (*Hofmann* 1869):

$$CH_3.NH_2 + CHCl_3 + 3KOH = CH_3.NC + 3KCl + 3H_2O.$$

Verhalten. 1. Die Isonitrile sind von den Nitrilen fundamental verschieden durch ihr Verhalten gegen Wasser oder verdünnte Säuren; mit ersterem zerfallen sie beim Ueberhitzen, mit letzteren leicht in der Kälte in Ameisensäure und in die um ein Kohlenstoffatom ärmeren Aminbasen, aus welchen sie auch dargestellt werden können:

$$CH_3.NC + 2H_2O = CH_3.NH_2 + HCO_2H.$$

Gegen Alkalien sind sie sehr beständig.

2. Die Isonitrile sind hingegen fähig, Halogene, Salzsäure, Schwefelwasserstoff etc. zu addiren, wobei andere Verbindungen als aus den Nitrilen entstehen, z. B. mit Salzsäure krystallinische Substanzen, welche von Wasser mit Heftigkeit in Amine und Ameisensäure zersetzt werden.

3. Einzelne Isonitrile gehen beim Erhitzen auf höhere Temperatur in die isomeren Nitrile über.

Methylisocyanid, $CH_3.NC$. Siedepunkt 58°.
Aethylisocyanid, $C_2H_5.NC$. Siedepunkt 82°.

Constitution. Die Constitution der Nitrile folgt aus ihrer engen Beziehung zu den Säuren. Das *Kohlenstoffatom* der Cyangruppe —CN bleibt bei Einwirkung verseifender Mittel an das Alkoholradical gebunden und steht also in *directer Bindung* mit dem *Kohlenstoffatom* desselben. Der *Stickstoff* wird hingegen als

Ammoniak abgespalten und ist also *nicht* direct ans Alkoholradical gebunden. Mithin hat Acetonitril die Constitution: $CH_3-C\equiv N$.

Bei den Isonitrilen ist es umgekehrt der *Stickstoff*, welcher, wie aus ihren nahen Beziehungen zu den Aminbasen hervorgeht, *direct* an das *Alkoholradical* gebunden sein muss, da die Amine aus den Isonitrilen sowohl leicht darstellbar als auch in sie leicht überführbar sind. Das *Kohlenstoffatom* der Cyangruppe hingegen wird bei der Zersetzung durch Säure abgespalten und ist mithin *nicht direct* an den Kohlenstoff des Alkoholradicals gebunden, also nur durch Vermittelung des Stickstoffs. Es ergiebt sich daher die Constitutionsformel der Isonitrile zu R–NC, also entweder $R-N\equiv C$, z. B. Methylcarbylamin, $CH_3-N\equiv C$, oder $R-N=C=$, mit ungesättigtem Kohlenstoffatom (vgl. *Nef*, A. 270, 269).

Für den gewöhnlichen Gebrauch ist der Unterschied zwischen Nitrilen und Isonitrilen durch die Schreibweisen $CH_3.CN$ und $CH_3.NC$ genügend ausgedrückt.

D. Stickstoffbasen der Alkoholradicale.

Durch Einführung von Alkoholradicalen an Stelle von Wasserstoff in das Ammoniak resp. seine Salze entsteht die wichtige Classe der Ammoniakbasen oder Amine und Ammoniumbasen der Alkoholradicale.

Die Amine, welche niedrigere Alkoholradicale enthalten, sind dem Ammoniak ausserordentlich ähnlich und selbst stärker basisch. Sie besitzen ammoniakalischen Geruch, bilden mit flüchtigen Säuren weisse Nebel, vereinigen sich mit Salzsäure (etc.) unter Wärmeentwickelung zu Salzen, und liefern mit Platinchlorid und Chlorgold Doppelsalze. Sie fällen ferner viele Metallsalze; ein Ueberschuss löst die Fällungen oft wieder auf.

Die Anfangsglieder dieser Classe sind brennbare Gase. Die folgenden Glieder sind niedrig siedende Flüssigkeiten, zunächst wie jene in Wasser noch leicht löslich; indess nimmt mit zunehmendem Kohlenstoffatomgehalt die Löslichkeit in Wasser und die Flüchtigkeit ab. Die höchsten Glieder der Reihe sind geruchlose, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Substanzen von hohem Siedepunkte und basischem Charakter.

Alle Aminbasen sind beträchtlich leichter wie Wasser.

Die Ammoniumbasen sind feste, leicht zerfliessliche Basen von dem Kalihydrat äusserst ähnlichen Eigenschaften.

Eintheilung. Man theilt die Stickstoffbasen der Alkoholradicale, je nachdem, ob sie ein, zwei, drei oder vier Alkoholradicale enthalten, ein in *primäre* oder Aminbasen, *secundäre* oder Imidbasen, *tertiäre* oder Nitrilbasen und *quaternäre* Basen; die drei ersteren leiten sich von Ammoniak, NH_3, die letzteren vom hypothetischen Ammoniumhydroxyd, $NH_4.OH$, ab.

Amine oder Ammoniakbasen			Ammoniumbasen
primäre	secundäre	tertiäre	quaternäre
$NH_2(CH_3)$ Methylamin Gas (S.-P. -6^0)	$NH(CH_3)_2$ Dimethylamin (S.-P. 7^0)	$N(CH_3)_3$ Trimethylamin (S.-P. 3^0)	$N(CH_3)_4J$ Tetramethylammoniumjodid
$NH_2(C_2H_5)$ Aethylamin (S.-P. 19^0)	$NH(C_2H_5)_2$ Diäthylamin (S.-P. 56^0)	$N(C_2H_5)_3$ Triäthylamin (S.-P. 89^0)	$N(C_2H_5)_4OH$ Tetraäthylammoniumhydroxyd
etc.	etc.	etc.	etc.

Die Alkoholradicale können gesättigte oder ungesättigte sein.

Vorkommen. Einzelne Substanzen dieser Reihe finden sich in der Natur, so das Methylamin und Trimethylamin (s. u.).

Bildungsweisen. 1. Aus *Isocyansäureäthern* (s. d.) durch Behandeln mit Kalilauge (*Wurtz* 1848):

$$CO.N(C_2H_5) + 2KOH = C_2H_5.NH_2 + K_2CO_3.$$

Isocyansäureäthylester — Aethylamin

Diese Bildungsweise führt zu primären Basen.

1a. Auch die Sulfoisocyansäureäther, die Senföle (s. diese), geben beim Erhitzen mit concentrirten Säuren diese Basen.

2. Durch directe Einführung der Alkoholradicale in das *Ammoniak*, indem man letzteres in concentrirter Lösung mit Jodmethyl, Chloräthyl etc., auch Methylnitrat, erhitzt.

Dabei wird zunächst ein Wasserstoffatom gegen ein Alkoholradical ausgetauscht, und die entstehende Base tritt mit dem gleichzeitig sich bildenden Halogenwasserstoff zu einem Salze zusammen, nach folgendem Schema:

(I) $$NH_2H + CH_3J = NH_2.CH_3, HJ.$$

Jodwasserstoffsaur. Methylamin

Aus diesem Salze kann durch Destillation mit Kalihydrat das freie Methylamin leicht gewonnen werden:

$$NH_2(CH_3), HJ + KOH = NH_2(CH_3) + KJ + H_2O.$$

Das Methylamin kann sich nun aufs Neue mit Jodmethyl vereinigen zu jodwasserstoffsaurem Dimethylamin:

(II) $NH_2(CH_3) + CH_3J = NH(CH_3)_2, HJ,$

welches wieder mit Kalihydrat die freie Base liefert, die dann zum dritten Male mit Jodmethyl in Reaction treten kann:

(III) $NH(CH_3)_2 + CH_3J = N(CH_3)_3, HJ;$

durch erneute Destillation des entstandenen Productes mit Kalihydrat entsteht schliesslich das freie Trimethylamin.

Das Trimethylamin endlich kann nochmals mit Jodmethyl eine Verbindung eingehen:

(IV) $N(CH_3)_3 + CH_3J = N(CH_3)_4J;$

die so entstehende Substanz, das Tetramethylammoniumjodid, ist nun aber kein Salz einer Aminbase mehr, sondern das einer Ammoniumbase, und wird durch Destillation mit Kalilauge nicht mehr zersetzt.

Durch Verwendung mehrerer ungleicher Alkyljodide statt des Methyljodids gelangt man zu Basen, welche verschiedene Alkoholradicale gleichzeitig enthalten, d. h. zu *„gemischten"* Aminen etc., z. B.: $N(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)$ = Propyläthylmethylamin.

Die oben gegebenen Gleichungen (I) bis (IV) verlaufen in Wirklichkeit nicht strenge nach einander, sondern gleichzeitig neben einander. Man erhält daher zunächst ein Gemisch aller drei zu erwartenden Aminbasen. Man trennt dieselben, da fractionirte Destillation nicht zum Ziele führt, indem man ihr verschiedenes Verhalten gegen Oxalsäureester, $C_2O_2(OC_2H_5)_2$ (s. d.), benutzt.

Methylamin erzeugt mit demselben wesentlich: 1) Dimethyloxamid, $C_2O_2(NH.CH_3)_2$ (fest), neben etwas 2) Monomethyloxamidsäureester, $C_2O_2(OC_2H_5)(NH.CH_3)$ (flüssig); Dimethylamin hingegen 3) Dimethyloxamidsäureäthylester, $C_2O_2(OC_2H_5)N(CH_3)_2$ (flüssig). Trimethylamin wirkt auf Oxalester nicht ein. Beim Erwärmen des Reactionsproductes auf dem Wasserbade destillirt letztere Base allein ab; die zurückbleibenden Verbindungen werden getrennt (s. B. 3, 776; 8, 760) und einzeln durch Destillation mit Kali zerlegt, wobei 1) und 2) Methylamin, 3) Dimethylamin liefert.

Andere Trennungen der drei Classen von Aminen beruhen auf ihrem Verhalten gegen *Benzolsulfochlorid* (s d.; B. 23, 2962) und gegen Metaphosphorsäure (B. 26, 1020).

Primäre und secundäre Basen können auch durch Erhitzen mit alkylschwefelsauren Salzen in secundäre und tertiäre übergeführt werden (z. B. B. 24, 1678).

3. Die *Nitroverbindungen* liefern bei der Reduction primäre Aminverbindungen (s. S. 111), z. B.:

$$CH_3.NO_2 + 6H = CH_3.NH_2 + 2H_2O.$$

4. Durch Behandeln der *Nitrile* und auch der *Blausäure* mit nascirendem Wasserstoff (S. 118; *Mendius*, 1862):

$$CH_3.CN + 4H = CH_3.CH_2.NH_2, = C_2H_5.NH_2.$$

4a. Die Isonitrile zersetzen sich mit Salzsäure unter Bildung der primären Aminbasen, aus denen sie auch entstehen (Seite 119).

5. Primäre Amine ($C<6$) stellt man nach *Hofmann* durch Einwirkung von Brom und Natronlauge auf die *Amide* der um ein Kohlenstoffatom reicheren Säuren dar (siehe Amide).

6. Aus den Aldehyden und Ketonen. Die *Oxime* (S. 147) resp. die *Hydrazone* (S. 143 und 152) dieser Verbindungen sind reducirbar zu primären Aminen (*H. Goldschmidt*; *J. Tafel*), z. B.:

$$\underset{\text{Aldoxim}}{CH_3—CH:N.OH} + 4H = CH_3—CH_2.NH_2 + H_2O.$$

7. Trimethylamin ist gut darstellbar durch Erhitzen von Formaldehyd mit Salmiaklösung; Methylamin durch Reduction von Hexamethylentetramin (aus Formaldehyd und Ammoniak). *Bull. Soc. Chim.* (1895) **13**, 135, 533.

Isomerien. Unter den Aminbasen existiren zahlreiche Isomerien, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	C_2H_7N	C_3H_9N	$C_4H_{11}N$
Isomer	$NH_2(C_2H_5)$ $NH(CH_3)_2$	$NH_2(C_3H_7)$ $NH(CH_3)(C_2H_5)$ $N(CH_3)_3$	$NH_2(C_4H_9)$ $NH(CH_3)(C_3H_7)$ und $NH(C_2H_5)_2$ $N(CH_3)_2(C_2H_5)$.

Diese Art der Isomerie ist gleicher Art wie jene der Aether (S. 102), nämlich Metamerie. Ausserdem können von (C_3H_7) an noch die Isomerien der Alkoholradicale in Erscheinung treten. Es können der Theorie nach ebenso viel Amine C_n als Alkohole C_{n+1} existiren.

Verhalten. 1. Allgemeines Verhalten s. o. Bei der Salzbildung verhalten sich die Amine genau wie Ammoniak; die Ammoniumbasen wie Kalihydrat:

$$CH_3NH_2 + HCl = CH_3.NH_2, HCl = (CH_3)NH_3Cl;$$
$$[N(CH_3)_4]OH + HCl = [N(CH_3)_4]Cl + H_2O.$$

Die entstehenden Salze sind weisse, krystallinische, wasserlösliche, oft zerfliessliche Verbindungen. Die salzsauren Salze treten mit Platinchlorid zu meist krystallisirten Platindoppelverbindungen zusammen, welche dem Ammoniumplatinchlorid, $2NH_4Cl, PtCl_4$, analog zusammengesetzt sind; also z. B.:

$2NH_2[CH_3], HCl + PtCl_4$, salzsaures Methylaminplatinchlorid.

Aehnliches gilt für die Chlorgold-doppelsalze, z. B.:

$$NH_2(C_2H_5)HCl, AuCl_3.$$

2. Durch verseifende Mittel, wie Alkalien, Säuren, werden die Stickstoffbasen der Alkoholradicale *nicht verändert*, auch schwer durch oxydirende Mittel (s. B. 8, 1237).

3. Die Unterscheidung zwischen den verschiedenen Classen der Aminbasen beruht darauf, dass in den primären Basen noch zwei, in den secundären noch ein Wasserstoffatom, in den tertiären keines mehr *durch Alkoholradical ersetzbar* ist. An Stelle des Wasserstoffs können auch Säureradicale, z. B. Acetyl, C_2H_3O (s. Säureamide), eingeführt werden, in die primären zweimal, in die secundären einmal, in die tertiären nicht. Die derart aus isomeren Aminen entstehenden Producte sind durch die Analyse von einander zu unterscheiden. So giebt Propylamin mit Jodmethyl die Base $C_3H_7N(CH_3)_2 = C_5H_{13}N$; das isomere Aethylmethylamin die Base $(CH_3)(C_2H_5)N(CH_3) = C_4H_{11}N$; das gleichfalls isomere Trimethylamin endlich, $(CH_3)_3N = C_3H_9N$, bleibt unverändert.

Die primären Basen unterscheiden sich von den anderen weiter durch ihr Verhalten gegen Chloroform, Schwefelkohlenstoff, salpetrige Säure und Metaphosphorsäure (s. o.).

4. Mit Chloroform und alkoholischem Kali reagiren nur die primären Basen unter Bildung von Isonitrilen (S. 119).

5. Mit Schwefelkohlenstoff in alkoholischer Lösung erwärmt, reagiren nur die primären und secundären Basen unter Bildung von Dithiocarbaminsäurederivaten (s. d.); nur die primären können dann in Senföle (s. d.) übergeführt werden.

6. Salpetrige Säure wirkt auf die primären Basen unter Bildung der Alkohole, z. B.:

$$CH_3 . NH_2 + H.O . NO = CH_3 . OH + N_2 + H_2O.$$

Hierbei tritt zuweilen Umlagerung ein, z. B. Bildung von Isopropylalkohol aus N.-Propylamin.

Secundäre Basen hingegen liefern mit salpetriger Säure Nitrosoverbindungen, z. B. „Dimethylnitrosamin“:

$$(CH_3)_2NH + NO . OH = (CH_3)_2N . NO + H_2O.$$

Diese „Nitrosamine“ sind neutrale, unzersetzt siedende, gelblich gefärbte Flüssigkeiten von gewürzigem Geruch (*Geuther*). Sie

regeneriren bei der Behandlung mit starken Reductionsmitteln die secundären Basen, auch beim Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure. Hingegen können sie durch schwache Reductionsmittel in Hydrazine (S. 128) umgewandelt werden. Sie leisten zur Reinigung der secundären Basen oft vortreffliche Dienste.

Auf tertiäre Amine wirkt salpetrige Säure nicht ein.

6a. Durch indirecte Einwirkung von Salpetersäure (B. 22, Ref. 295; 28, 403) entstehen *Nitramine*, d. i. Amine, in welchen ein Aminwasserstoffatom durch die Nitrogruppe ersetzt ist, z. B.:

$CH_3—NH—NO_2$, Methylnitramin.

Desgleichen entstehen durch indirecte Einführung einer Amingruppe die *Hydrazine* (S. 128):

$CH_3—NH—NH_2$, Methylhydrazin.

7. Während die Aminbasen aus ihren Salzen durch Alkalien in Freiheit gesetzt werden, sind aus den quaternären Salzen durch Kalihydrat die freien Basen nicht darstellbar, weil letztere so stark, wenn nicht stärker basisch als Kalihydrat sind. Hingegen verhalten sich jene Salze wie halogenwasserstoffsaure, z. B. gegen Silbernitrat. Die zugehörigen Basen, z. B. $N(CH_3)_4OH$, können aus ihnen durch feuchtes Silberoxyd abgeschieden werden. Dieselben sind dem Kalihydrat ausserordentlich ähnlich. Sie können nicht unzersetzt destillirt werden, sondern zerfallen bei der Destillation unter Rückbildung der tertiären Base, wobei die Tetramethylbase ausserdem Methylalkohol, die homologen Basen Olefin und Wasser bilden:

$$N(CH_3)_4.OH = N(CH_3)_3 + CH_3.OH.$$

Sie sind von grossem Interesse für die Erkenntniss der Valenz des Stickstoffs, indem sie schwerer durch dreiwerthigen als durch fünfwerthigen Stickstoff zu erklären sind (vgl. Trimethylsulfoniumhydroxyd). Mit letzterer Annahme stimmt auch überein, dass die Salze: $N(CH_3)_2(C_2H_5) + C_2H_5Cl$ und $N(CH_3)(C_2H_5)_2 + CH_3Cl$ identisch sind (*V. Meyer* u. *Lecco*); endlich wurden bei quaternären Ammoniumsalzen optisch active Isomere angetroffen (s. S. 26), was am einfachsten durch die Asymmetrie des fünfwerthigen Stickstoffs erklärt wird.

8. Die quaternären Jodide spalten sich beim Erhitzen rückwärts in tertiäre Base und Jodalkyl. Sie vereinigen sich mit zwei oder vier Atomen Brom oder Jod zu *Tri-* und *Pentabromiden*, *-jodiden*, z. B. $N(CH_3)_4J.J_4$ (dunkle Nadeln); $N(C_2H_5)_4J.J_2$ (lasurblaue Nadeln). Dieselben sind als additionelle

Verbindungen aufzufassen, da sie ihr überschüssiges Halogen leicht wieder verlieren. Auch Hepta- und Enneajodide existiren.

9. Primäre und secundäre Amine geben mit unterchloriger Säure die unbeständigen und stechend riechenden *Chloramine*, indem der Amid-(Imid-)wasserstoff durch Chlor ersetzt wird.

10. Viele Amine bilden relativ beständige *Hydrate* (B. **27**, R. 579).

Methylamin, CH_3NH_2. *Vorkommen* in Mercurialis perennis und annua („Mercurialin"); im Knochendestillat, im Holzdestillat, in der Häringslake. *Entsteht* bei manchen Zersetzungen organischer Verbindungen, z. B. aus Alkaloiden, aus Caffeïn durch Kochen mit Barythydrat; aus salzsaurem Trimethylamin durch Erhitzen.

Darstellung aus Acetamid, Brom und Natronlauge (B. **18**, 2737) oder aus Trimethylendiamin durch Reduction (s. B. **26**, R. 932). Dem Ammoniak sehr ähnliches Gas, aber stärker basisch und in Wasser leichter löslich; sein Geruch ist zugleich ammoniakalisch und etwas fischartig. Unter -6^0 flüssig. Es brennt mit gelblicher Flamme. In wässeriger Lösung fällt es wie Ammoniak viele Metallsalze und löst oft die entstandenen Hydroxyde wieder auf.

Löst zum Unterschiede von Ammoniak Nickel- und Kobalthydroxyd nicht.

Das salzsaure Salz, $NH_2(CH_3)$, HCl, bildet grosse zerfliessliche, in Alkohol leicht lösliche Blätter; das Platinsalz goldgelbe Schuppen oder hexagonale Tafeln. Das Sulfat giebt mit $Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$ einen Alaun. Auch ein Carbonat existirt.

Methylchloramin, $CH_3.NHCl$, aus Methylamin, siehe oben.

Methylnitramin, $CH_3—NH—NO_2$, ist aus Methylurethan dargestellt worden (B. **22**, Ref. 295). Fest, Sm.-P. 38^0. Hat sauren Charakter, indem das Imidwasserstoffatom gegen Metall ersetzt werden kann. Reduction giebt Methylhydrazin. Ueber **Isonitramine**: B. **28**, 2299.

Dimethylamin, $(CH_3)_2NH$. *Vorkommen*. Im Peruguano, im Holzessig. *Entsteht* auch bei der Zersetzung des Nitrosodimethylanilins (s. d.) durch Natronlauge. Gas, unter $+7^0$ flüssig.

Trimethylamin, $(CH_3)_3N$. In der *Natur* ziemlich verbreitet: in Chenopodium vulvaria, in Arnica montana, in den Blüthen von Crataegus oxyacantha, des Birnbaumes etc.; ferner in der Häringslake (*Wertheim*). *Entsteht* als Zersetzungsproduct des Betaïns der Runkelrübe, daher bei der Destillation der Schlempe, neben Ammoniak, Dimethylamin etc., Methylalkohol, Acetonitril. *Darstellung*: A. **267**, 254. Ammoniakalisch und durchdringend fischartig riechendes Gas, unter $+3^0$ flüssig.

Tetramethylammoniumjodid, $N(CH_3)_4J$, entsteht in grosser Menge direct aus Ammoniak und Jodmethyl. Weisse Nadeln oder grosse Prismen von bitterem Geschmack.

Tetramethylammoniumhydroxyd, $N(CH_3)_4OH$. Feine, leicht zerfliessliche Nadeln. Bildet viele (giftige) Salze, z. B. auch Platindoppelsalz, Sulfid und Polysulfid, Cyanid etc.

Aethylamin, $C_2H_5NH_2$. Zur Darstellung nach *Hofmann* dient das rohe Aethylchlorid, ein Nebenproduct der Chloraldarstellung. Flüssigkeit, S.-P. + 19°; ist stärker basisch als Ammoniak, von stark ammoniakalischem Geruch und ätzendem Geschmack. Mit Wasser unter Wärmeentwickelung in jedem Verhältniss mischbar. Angezündet verbrennt es mit gelber Flamme. Löst Thonerde, nicht Eisenoxydhydrat, schwer Kupferoxydhydrat, nicht Cadmiumoxydhydrat.

Aethylstickstoffchlorid, $C_2H_5.NCl_2$, aus der vorigen Verbindung durch Chlorkalk erhalten; gelbes, höchst stechend riechendes Oel.

Diäthylamin, $(C_2H_5)_2NH$. Siedepunkt 56°. Löst Zinkoxydhydrat nicht.

Triäthylamin, $(C_2H_5)_3N$. In Wasser nur wenig lösliche, ölige, stark alkalische Flüssigkeit vom Siedepunkt 89°. Die mit Metallsalzen erzeugten Niederschläge sind im Ueberschuss des Fällungsmittels meist unlöslich.

N.-Propylamin, $C_3H_7.NH_2$. Siedepunkt 49°.

Iso-Propylamin, $C_3H_7.NH_2$. Siedepunkt 31,5°.

Aethylmethylamin, $(C_2H_5)NH(CH_3)$. Siedepunkt 34 bis 35°.

Vinylamin, $(C_2H_3)NH_2$. S.-P. 55°. Leicht zersetzliche Base.

Hexadecylamin, $(C_{16}H_{33})NH_2$. Blätterig krystallinische, paraffinähnliche Base ohne Geruch, vom Schmelzpunkt 45°.

Tricetylamin, $(C_{16}H_{33})_3N$. Feste Masse.

Anhang: Hydroxylamine, Hydrazine und Diazoverbindungen.

Die **Alkylhydroxylamine**, welche sich vom Hydroxylamin, $NH_2.OH$, ableiten, ähnlich wie die Amine vom Ammoniak, gehören zwei verschiedenen Reihen an, z. B.:

$NH_2.OCH_3$	$CH_3NH.OH$.
α-Methylhydroxylamin	β-Methylhydroxylamin

Die Körper der ersten Reihe, aus Oximäthern zu erhalten (S. 147), sind als ätherartige Verbindungen ziemlich beständig und reduciren alkalische Kupferoxydlösung (*Fehling's* Lösung) nicht; die Körper der zweiten Reihe, welche ebenfalls aus gewissen Oximderivaten, ausserdem aber auch bei der Reduction der Nitrokohlenwasserstoffe (S. 111) und durch Alkylirung des freien Hydroxylamins (B. 27, Ref. 496) entstehen, reduciren *Fehling's* Lösung schon in der Kälte und gehen durch

weitere Reduction in primäre Amine über (B. **23**, 3597; **24**, 3528; **25**, 1714; **27**, 1350).

β-Methylhydroxylamin, Sm.-P. 42°, und **β-Aethylhydroxylamin**, Sm.-P. 58°, bilden farblose zersetzliche Prismen (B. **26**, 2514).

Als **Hydrazine** bezeichnet man nach *E. Fischer* (Ann. **190**, 67; **199**, 281, 294) eine Reihe eigenthümlicher, meist flüssiger, den Aminen sehr ähnlicher Basen, welche zwei Atome Stickstoff im Molecül enthalten und sich vom „*Diamid*" oder „*Hydrazin*", $H_2N—NH_2$ (*Curtius* und *Jay*, J. pr. Ch. (2) **39**, 27), ableiten. Von den Aminen unterscheiden sie sich besonders durch ihre Fähigkeit, alkalische Kupferoxydlösung (*Fehling*'sche Lösung), meist schon in der Kälte, zu reduciren, und durch ihre geringe Resistenz gegen oxydirende Mittel. Gegen Reductionsmittel sind sie indess sehr beständig. Sie entstehen z. B. durch Einwirkung nascirenden Wasserstoffs auf die Nitrosamine (S. 125); weiteres s. u.:

$$(CH_3)_2N.NO + 4H = (CH_3)_2N.NH_2 + H_2O.$$

Je nachdem ein, zwei etc. Wasserstoffatome des Diamids gegen Alkoholradicale [R] ersetzt sind, unterscheidet man z. B. primäre Hydrazine, $R.NH—NH_2$, und secundäre; letztere können wieder symmetrisch, $R.NH—NH.R$, oder asymmetrisch, $R_2:N—NH_2$, sein.

Dem symmetrischen Typus entsprechen die aromatischen *Hydrazoverbindungen* (s. d.).

Methylhydrazin, $CH_3—NH—NH_2$. S.-P. 87° (A. **253**, 5).

Aethylhydrazin, $C_2H_5—NH—NH_2$. Behandelt man Diäthylharnstoff (s. d.) mit salpetriger Säure, so entsteht eine Nitrosoverbindung, welche durch Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in das „Diäthylsemicarbohydrazid" verwandelt wird. Letzteres zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Kohlensäure, Aethylamin und Aethylhydrazin:

$CO<^{NH—C_2H_5}_{NH—C_2H_5}$ $CO<^{NH—C_2H_5}_{N(NO)—C_2H_5}$ $CO<^{NH—C_2H_5}_{N(NH_2)—C_2H_5}$

Diäthylharnstoff Nitrosoverbindung Diäthylsemicarbohydrazid;

$$CO(NHC_2H_5)(N[NH_2]C_2H_5) + H_2O = CO_2 + NH_2C_2H_5 + NH(NH_2).C_2H_5.$$

Das Aethylhydrazin ist eine bewegliche, farblose Flüssigkeit von ätherischem und schwach ammoniakalischem Geruch, die bei 100° siedet. Ist sehr hygroskopisch; bildet an feuchter Luft weisse Nebel; ist in Wasser und Alkohol unter Wärmeentwickelung löslich und wirkt ätzend auf Kork und Kautschuk.

Diäthylhydrazin, $(C_2H_5)_2N—NH_2$, aus Diäthylnitrosamin (s. o.). Ist dem Aethylhydrazin sehr ähnlich. Quecksilberoxyd oxydirt zu

Tetraäthyltetrazon, $(C_2H_5)_2=N-N=N—N=(C_2H_5)_2$, einem farblosen, mit Wasserdämpfen flüchtigen, stark basischen Oel.

Verhalten der Hydrazine gegen *Aldehyde* und *Ketone* s. d. Weiteres über Hydrazinderivate s. bei Diazoessigester und Aminoguanidin.

Die **Constitution** der Hydrazine ergiebt sich aus ihren Bildungsweisen. Da z. B. im Diäthylnitrosamin, $(C_2H_5)_2N—NO$, die Nitrosogruppe wegen ihrer leichten Abspaltbarkeit (S. 125) nicht an den Kohlenstoff, sondern nur an den Stickstoff des Amins gebunden sein kann, so hat man die gleiche Atomverbindung für das durch Reduction entstehende Hydrazin anzunehmen.

Die **Diazoverbindungen** der Fettreihe leiten sich von den Kohlenwasserstoffen durch Ersatz von zwei an *einem* Kohlenstoffatom befindlichen Wasserstoffatomen durch die zweiwerthige Diazogruppe, —N=N—, ab (vgl. dagegen Diazoverbindungen der Benzolreihe). Ihre Constitution wurde an dem Diazoessigester (s. d.; *Curtius*, J. pr. Chem. (2) **38**, 396) als dem ersten Vertreter dieser Körperclasse ermittelt.

Diazomethan, CH_2N_2, ein gelbes Gas von höchst giftigen Eigenschaften, ausserordentlich reactionsfähig, wurde auf complicirtem Wege erhalten (*v. Pechmann*, B. **28**, 855).

E. Phosphor-, Arsen- etc. Verbindungen.

1. Phosphorverbindungen der Alkoholradicale.

Wie vom Ammoniak, so leiten sich vom Phosphorwasserstoff durch Eintritt von Alkoholradicalen an Stelle von Wasserstoff Verbindungen ab: die primären, secundären und tertiären Phosphine, zu welchen gerade wie bei den Aminen quaternäre Verbindungen, Phosphoniumbasen, hinzutreten. Die ersteren sind den Aminen in der Zusammensetzung und einigen Eigenschaften ganz entsprechend; z. B. auch *nicht verseifbar*; von ihnen aber dadurch unterschieden, dass sie

1) dem kaum mehr basischen Charakter des Phosphorwasserstoffs entsprechend, theilweise nur schwache Basen sind, die nicht auf Lackmus wirken.

Die Salze des Monäthylphosphins zersetzen sich mit Wasser, nicht aber die Salze der secundären und tertiären Verbindungen: die Alkoholradicale sind von schwach basificirender Wirkung.

2) die Leichtentzündlichkeit des Phosphorwasserstoffs widerspiegeln und demgemäss sich an der Luft sehr energisch oxydiren und leicht von selbst entzünden;

3) bei vorsichtiger Sauerstoffzufuhr zu Säuren oder Oxyden, welche sich von der Phosphorsäure ableiten, oxydirt werden, und sich auch zum Theil mit Schwefel oder Halogen verbinden.

Sie besitzen, entsprechend dem unangenehmen Geruch des Phosphorwasserstoffs, einen äusserst starken betäubenden Geruch;

das Aethylphosphin z. B. hat einen wahrhaft bewältigenden Geruch, und erzeugt auf der Zunge und bis tief in den Schlund hinab einen intensiv bitteren Geschmack.

Uebersicht.

Phosphine			Phosphoniumbas.
primäre	secundäre	tertiäre	quaternäre
$(CH_3)PH_2$ Methyl-phosphin	$(CH_3)_2PH$ Dimethyl-phosphin	$(CH_3)_3P$ Trimethyl-phosphin	$(CH_3)_4PJ$ und $(CH_3)_4P.OH$ Tetramethyl-phosphoniumhydroxyd
Gas, Siedep. -14^0	Flüss., Siedep. 25^0	Flüss., Siedep. 41^0	
selbstentzündlich		rauchend	
liefern durch Oxydation			kaliähnlich:
mit rauchender Salpetersäure		an der Luft	giebt beim Erhitzen CH_4 und
$(CH_3)PO(OH)_2$ Methyl-phosphosäure	$(CH_3)_2PO(OH)$ Dimethyl-phosphinsäure	$(CH_3)_3PO$ Trimethyl-phosphinoxyd	
paraffinähnlich		zerfl. Nadeln	
Schmelzp. 105^0	Schmelzp. 76^0	Schmelzp. 240^0	

Bildung. 1) Die tertiären Phosphine entstehen direct aus Phosphorwasserstoff und Alkyljodid, neben quaternären Verbindungen, analog Bildungsweise 2) der Amine:

$$PH_3 + 3C_2H_5J = P(C_2H_5)_3 + 3HJ.$$

2) Primäre und secundäre Phosphine bilden sich hingegen nach *A. W. Hofmann* (1871) aus Jodphosphonium und Alkyljodiden beim Erhitzen mit Zinkoxyd, z. B.:

$$2C_2H_5J + 2PH_4J + ZnO = 2P(C_2H_5)H_2, HJ + ZnJ_2 + H_2O,$$

und können von einander getrennt werden durch die (S. 129) erwähnte Zersetzlichkeit der Salze der primären Phosphine durch Wasser.

3) Ferner entstehen die tertiären Phosphine (nach *Thénard* 1846, erste Beobachtung) aus Phosphorcalcium und Alkyljodid;

4) aus Phosphortrichlorid und Zinkmethyl.

5) Die Phosphoniumverbindungen entstehen durch Vereinigung von tertiären Verbindungen mit Halogenalkyl, und sind den Ammoniumverbindungen sehr ähnlich.

Methylphosphin, $CH_3.PH_2$ (*Hofmann*), ist ein in Alkohol und Aether leicht lösliches, neutral reagirendes, selbstentzündliches Gas von furchtbarem Geruch.

Trimethylphosphin, $P(CH_3)_3$, geht an der Luft über in **Trimethylphosphinoxyd,** $P(CH_3)_3O$ (siehe obige Tabelle), das unzersetzt destillirt und von sehr beständigem Charakter ist.

Mit Schwefel bildet das Phosphin ein dem Oxyd analoges Sulfid, mit zwei Atomen Chlor ein Dichlorid, $P(CH_3)_3Cl_2$; mit Schwefelkohlenstoff verbindet es sich zu einer in charakteristisch rothen Blättchen krystallisirenden Verbindung (empfindliche Reaction; *Hofmann*).

Tetramethylphosphoniumhydroxyd, $P(CH_3)_4OH$. Im Gegensatz zum entsprechenden Ammoniumhydroxyd zersetzt es sich beim Erhitzen in Trimethylphosphinoxyd und Methan:

$$P(CH_3)_4OH = P(CH_3)_3O + CH_4;$$

desgleichen die Tetraäthylverbindung unter Bildung von Aethan etc.

Das **Triäthylphosphin,** $P(C_2H_5)_3$, besitzt keine alkalische Reaction; es riecht in concentrirtem Zustande betäubend, in verdünntem sehr angenehm hyacinthenähnlich.

Die Tendenz des Phosphors, in fünfwerthigen Zustand überzugehen, äussert sich bei diesen Verbindungen in charakteristischer Weise. — Die Gruppe $P(CH_3)_4$ ist ein stark positives, einwerthiges, die Gruppe $P(CH_3)_3$ ein stark positives, zweiwerthiges Radical; erstere ist mit den Alkalimetallen, letztere mit dem Calciummetall vergleichbar. Der Metalloidcharakter des Phosphors geht also durch Hinzutreten der Alkylgruppen in einen mehr metallischen Charakter über.

Die erwähnten Phosphosäuren, Phosphinsäuren und Phosphinoxyde können von der Phosphorsäure durch Austausch von Hydroxyl gegen Alkyl abgeleitet werden:

OH	C_2H_5	C_2H_5	C_2H_5
$POOH$	$POOH$	POC_2H_5	POC_2H_5
OH	OH	OH	C_2H_5
Phosphorsäure	Aethylphosphosäure	Diäthylphosphinsäure	Triäthylphosphinoxyd;

die ersteren lassen sich auch als Alkoholabkömmlinge der phosphorigen resp. unterphosphorigen Säure auffassen, aber nicht als deren Ester, da sie nicht verseifbar sind.

2. Arsenverbindungen der Alkoholradicale.

Entsprechend der Aehnlichkeit des Arsens mit Phosphor und Stickstoff leiten sich auch vom Arsen Alkylverbindungen ab. Jedoch unterscheiden sich dieselben, im Einklang mit dem schon mehr metallischen Charakter des Arsens, von den vorigen Verbindungen dadurch, dass das Arsen neben Alkoholradicalen minder leicht Wasserstoff, als electronegative Elemente, wie Chlor und Sauerstoff, zu binden vermag. Analoga des Monomethylamins und Dimethylamins existiren nur vereinzelt, wohl aber das

Trimethylarsin, welches dem Trimethylamin und -phosphin analog ist. Als primäre und secundäre Verbindungen treten auf: Monomethylarsendichlorid, CH_3-AsCl_2, Dimethylarsenchlorid, $(CH_3)_2=AsCl$, Dimethylarsin, $(CH_3)_2=AsH$, und analoge Substanzen.

	Typus	Arsine			Arsoniumbasen
		primäre	secundäre	tertiäre	quaternäre
I.	$AsCl_3$	$AsCl_2(CH_3)$ Methylarsendichlorid Flüss., S.-P. 133°	$AsCl(CH_3)_2$ Kakodylchlorid Flüss., S.-P. 100°	$As(CH_3)_3$ Trimethylarsin Flüss., S.-P. 70°	$As(CH_3)_4.OH$ Tetramethylarsenhydroxyd, kaliähnlich; $As(CH_3)_4J$ Tafeln;
II.	$AsCl_5$	Chloradditionsproducte: $AsCl_4(CH_3)$ Methylarsentetrachlorid	$AsCl_3(CH_3)_2$ Kakodyltrichlorid	$AsCl_2(CH_3)_3$ Trimethylarsendichlorid	$AsCl(CH_3)_4$ Tetramethylarsenchlorid
		Entsprechende Oxyde:			
III.	As_2O_3	$As(CH_3)O$ Methylarsenoxyd Prism., Sm.-P. 95°	$[As(CH_3)_2]_2O$ Kakodyloxyd Flüss., S.-P. 150°		
IV.	$AsO(OH)_3$	$(CH_3)AsO(OH)_2$ Methylarsinsäure Tafeln	$(CH_3)_2AsO(OH)$ Kakodylsäure Prismen, Sm.-P. 200°	$(CH_3)_3AsO$ Trimethylarsinoxyd Krystalle	

Diese Verbindungen sind farblose Flüssigkeiten von betäubendem Geruch und zum Theil unerträglich reizender Wirkung auf die Schleimhäute. Sie besitzen keine basischen Eigenschaften. Ausser ihnen existiren noch quaternäre Verbindungen, welche den quaternären Phosphoniumverbindungen völlig analog sind.

Das Halogen der Chlorverbindungen ist leicht gegen die äquivalente Menge Sauerstoff austauschbar. So entsprechen den chlorhaltigen Verbindungen der Reihe I der Uebersichtstabelle die Oxyde der Reihe III. Dieselben sind flüssige oder feste, betäubend riechende Substanzen, welche sich wie basische Oxyde verhalten; sie gehen durch Salzsäure wieder in die Chloride der Reihe I über.

Auch hier tritt sehr ausgesprochen die Neigung des Arsens hervor, aus dem (scheinbar) dreiwerthigen in den fünfwerthigen Zustand überzugehen. Die obigen Chloride und das Trimethylarsin vereinigen sich alle mit zwei Chloratomen zu Verbindungen des Typus AsX_5 (s. Uebersicht, II. Reihe). Die obigen Sauerstoffverbindungen des Typus AsX_3 (Reihe III), sowie das Trimethylarsin sind desgleichen oxydirbar zu den um ein Sauerstoffatom (oder zwei OH) reicheren Verbindungen, Säuren oder Oxyden, der Reihe IV [z. B. das Kakodyloxyd, $(R_2As)_2O$, zu Kakodylsäure, $R_2As.OOH$], welche auch aus den Chloriden der Reihe II durch Austausch von Halogen gegen Sauerstoff resp. Hydroxyl entstehen. Solche Producte sind dann völlig analog den oben besprochenen Phosphosäuren, Phosphinsäuren und Phosphinoxyden.

Die Verbindungen $As(CH_3)_xCl_{5-x}$ des Typus AsX_5 (Reihe II) zerfallen (*Baeyer*) alle beim Erhitzen unter Abspaltung von Chlormethyl und liefern so Verbindungen $As(CH_3)_{x-1}\ Cl_{4-x}$ (Typus AsX_3), z. B.:

$$As(CH_3)_2Cl_3 = As(CH_3)Cl_2 + CH_3Cl.$$

Die Abspaltung des Chlormethyls findet um so leichter statt, je weniger Methylgruppen im Molecül vorhanden sind, so dass $As(CH_3)_3Cl_2$ bei stärkerem Erhitzen, $As(CH_3)_2Cl_3$ bei 50^0, $As(CH_3)Cl_4$ schon bei 0^0 zerfällt. Lässt man daher Chlor auf $As(CH_3)Cl_2$ bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so präsentirt sich die Reaction als directer Austausch von Alkyl gegen Chlor:

$$As(CH_3)Cl_2 + Cl_2 = AsCl_3 + CH_3Cl.$$

Will man Arsen für ein dreiwerthiges Element halten, so kann man für diese Ansicht eine Stütze darin finden, dass $AsCl_5$ nicht und auch $As(CH_3)_5$ nicht sicher existiren: man fasst dann die Verbindungen des Typus AsX_5 auf als moleculare Verbindungen von $AsX_3 + Cl_2$. Die Anlagerung des Chlormolecüls wäre dann durch die latente Affinität des Chlors zum Arsen und zum Alkoholradical bedingt, welche in der That bei höherer Temperatur in der Abspaltung von Chloralkyl ihren Ausdruck findet.

Interessant ist, dass ebenso wie freies „Methyl“ auch das isolirte Radical $-As(CH_3)_2$ nicht existirt, sondern dem Kakodyl die verdoppelte Formel $As_2(CH_3)_4$ („Di-arsendimethyl“) zukommt.

A. Tertiäre Arsine entstehen: 1. Aus Arsennatrium und Alkyljodid (*Cahours* und *Riche*): $AsNa_3 + 3\ C_2H_5J = As(C_2H_5)_3 + 3\ NaJ$.

2. Aus Zinkalkyl und Arsentrichlorid (*Hofmann*).

Arsentrimethyl, $As(CH_3)_3$, und **Arsentriäthyl**, $As(C_2H_5)_3$, sind in Wasser schwer lösliche Flüssigkeiten. Sie rauchen an der Luft und gehen dabei unter Erhitzen in **Trimethyl(äthyl)arsinoxyd** über.

B. Secundäre Arsine entstehen durch Destilliren von essigsaurem Kali mit Arsentrioxyd (*Cadet* 1760):

$$O\begin{matrix}AsO\\AsO\end{matrix} + 4CH_3.CO_2K = O\begin{matrix}As(CH_3)_2\\As(CH_3)_2\end{matrix} + 2CO_2 + 2CO_3K_2.$$

Kakodyloxyd

Das so erhaltene Destillat von Kakodyloxyd und Kakodyl, „Alkarsin" genannt, raucht an der Luft und ist selbstentzündlich (*Cadet*'s „rauchende arsenikalische Flüssigkeit"). Hieraus erhält man (*Bunsen* 1838) durch Salzsäure Kakodylchlorid, daraus mit Kalilauge das reine

Kakodyloxyd, eine betäubend riechende, Uebelkeit erregende, die Nasenschleimhaut unerträglich reizende, unzersetzt siedende Flüssigkeit, welche in Wasser unlöslich und von neutraler Reaction ist. Es bildet mit Säuren Salze, z. B. mit Salzsäure das **Kakodylchlorid**:

$$[(CH_3)_2As]_2O + 2HCl = 2(CH_3)_2As.Cl + H_2O.$$

Letzteres ist eine noch betäubender riechende und unerträglicher wirkende Flüssigkeit, deren Dampf selbstentzündlich ist; liefert bei der Reduction je nach den Bedingungen **Dimethylarsin**, $As(CH_3)_2H$, S.-P. 36°, oder

Kakodyl, $As_2(CH_3)_4$ (von κακώδης, „stinkend"), eine farblose, bewegliche, in Wasser unlösliche, unzersetzt bei 170° siedende Flüssigkeit von furchtbar widrigem und Erbrechen bewirkendem Geruch. An der Luft ist es so entzündlich wie Phosphordampf, und bildet bei langsamem Zutritt derselben das Oxyd, wie es sich auch direct mit Chlor, Schwefel etc. verbindet. Das Kakodyl spielt also bis in die kleinsten Einzelheiten die Rolle eines einfachen electropositiven Elementes; es ist ein „wahres organisches Element" (*Bunsen*).

Kakodylsäure, $(CH_3)_2AsO.OH$, ist krystallisirt, in Wasser löslich, geruchlos und giftig. Sie bildet krystallisirbare Salze.

C. Primäre Arsine (*Baeyer* 1858) entstehen aus

Alkylarsendichlorid, CH_3AsCl_2, welches seinerseits aus Kakodyltrichlorid beim Erhitzen unter Chlormethylabspaltung resultirt. In Wasser ohne Zersetzung lösliche, schwere Flüssigkeit, unzersetzt siedend, deren Dämpfe von entsetzlich agressiver Wirkung sind.

Methylarsinsäure, $(CH_3)AsO_3H_2$, entsteht als Natronsalz leicht durch Einwirkung von Jodmethyl auf arsenigsaures Natron.

3. Antimon-, Bor- und Siliciumverbindungen.

Trimethylstibin, $Sb(CH_3)_3$ (*Landolt*), ist eine höchst unangenehm zwiebelartig riechende, selbstentzündliche Flüssigkeit.

Antimonpentamethyl, $Sb(CH_3)_5$, ist eine destillirbare, ölige, schwach riechende, nicht selbstentzündliche Flüssigkeit (*Buckton*).

Tetramethylstiboniumhydroxyd, $Sb(CH_3)_4OH$, ist wieder dem Kalihydrat sehr ähnlich.

Bortriäthyl, $Bo(C_2H_5)_3$ *(Frankland)*, ist eine selbstentzündliche, mit grüner Flamme und starker Russabscheidung brennende Flüssigkeit; das **Bortrimethyl,** $Bo(CH_3)_3$, ein ganz analoges Gas von unerträglich stechendem Geruch.

Die Siliciumverbindungen *(Friedel* und *Crafts)* sind im Gegensatz zu den vorherigen Verbindungen nicht dem leicht entzündlichen Siliciumwasserstoff, sondern dem Methan und den Paraffinen ähnlich und an der Luft nicht selbstentzündlich.

Siliciumtetramethyl, $Si(CH_3)_4$, ist eine dem Pentan ähnliche, leicht bewegliche, auf Wasser schwimmende Flüssigkeit.

F. Metallverbindungen der Alkoholradicale.

Die Alkoholradicale hat man mit fast allen wichtigeren Metallen verbinden können. Die Zusammensetzung solcher Verbindungen, auch Organometalle oder metallorganische Verbindungen genannt, entspricht fast stets derjenigen der Metallchloride, aus welchen sie sich durch Ersetzung des Halogens gegen Alkyl ableiten. Es sind farblose, leicht bewegliche und bei relativ niedrigen Temperaturen unzersetzt siedende Substanzen, von denen sich manche mit Wasser heftig zersetzen und an der Luft explosionsartig entzünden, andere aber luft- und wasserbeständig sind. Zur ersteren Kategorie gehören die Magnesium-, Zink- und Aluminiumalkyle, zur letzteren die Quecksilber-, Blei- und Zinnverbindungen.

Substanzen, welche ausser dem Alkoholradical noch Halogen an das Metall gebunden enthalten, sind gleichfalls bekannt, z. B. $Hg(C_2H_5)Cl$, Aethylquecksilberchlorid. Sie verhalten sich wie Salze; das Halogen in ihnen kann gegen Hydroxyl ausgetauscht werden, wodurch basische Verbindungen, z. B. $Hg(C_2H_5)OH$, Aethylquecksilberhydroxyd, entstehen, die oft weit stärker basisch sind, als die entsprechenden Metallhydroxyde, dem electropositiven Charakter der Alkoholradicale entsprechend, und selbst dem Kalihydrat gleichen. Solche Hydroxyde (oder Oxyde) sind nicht unzersetzt flüchtig.

Bildungsweisen. 1. Durch Behandlung von Halogenalkyl mit dem betreffenden Metall.

So entstehen z. B. Zink-, Magnesium- und Quecksilberalkyl:

$$2\,Mg + 2\,CH_3J = Mg(CH_3)_2 + MgJ_2.$$

2. Durch Behandlung von Zinkalkyl oder Quecksilberalkyl mit dem Metall. So entstehen z. B. Cadmiumäthyl und Kaliummethyl:

$$Hg(CH_3)_2 + Cd = Cd(CH_3)_2 + Hg.$$

3. Durch doppelten Austausch zwischen Zinkalkyl und dem Chlorid des betreffenden Metalls:

$$2\,Zn(C_2H_5)_2 + SnCl_4 = Sn(C_2H_5)_4 + 2\,ZnCl_2.$$

Kalium- und **Natriummethyl,** $K(CH_3)$ und $Na(CH_3)$, wie **Kalium-** und **Natriumäthyl,** $K(C_2H_5)$ und $Na(C_2H_5)$, sind in freiem Zustande nicht bekannt. Beim Eintragen von metallischem Natrium in Zinkäthyl scheidet sich Zink aus, und es entsteht eine krystallisirte Verbindung von Natriumäthyl und Zinkäthyl.

Versucht man, letzteres durch Destillation im Kohlensäurestrome zu entfernen, so absorbirt das Kaliummethyl etc. die Kohlensäure und bildet essigsaures etc. Kali.

Zinkmethyl, $Zn(CH_3)_2$ (*Frankland* 1849). Dieser wichtige Körper wird, wie die anderen Zinkalkyle, nach Bildungsweise 1 dargestellt. Die Reaction verläuft in zwei Phasen:

$$\text{I.}\quad CH_3J + Zn = Zn(CH_3)J \text{ (s. u.)};$$
$$\text{II.}\quad 2\,Zn(CH_3)J = Zn(CH_3)_2 + ZnJ_2.$$

Die erste Phase vollzieht sich beim Erhitzen, die zweite beim Destilliren des entstandenen Productes. Das Zink verwendet man zweckmässig in Form des „Kupfer-Zinkpaares" (s. S. 47). Die Reaction wird durch Essigätherzusatz (aus unbekannten Gründen) begünstigt.

Farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, vom Siedepunkt 46° und dem Specif. Gew. 1,39. Riecht ausnehmend durchdringend und widrig; entzündet sich an der Luft sofort und brennt mit glänzend röthlichblauer Flamme (Zinkflamme) unter Bildung von Zinkoxyd.

Mit Wasser zersetzt es sich heftig zu Methan und Zinkhydroxyd. Giebt mit Jodmethyl Aethan. Dient u. a. zur Darstellung secundärer und tertiärer Alkohole und des Acetons.

Mit Jod setzt es sich um zu **Zinkmethyljodid,** $ZnCH_3J$ (siehe oben, weisse Blättchen), und Jodmethyl; weiteres Jod erzeugt Zinkjodid und Jodmethyl.

Zinkäthyl, $Zn(C_2H_5)_2$, ist dem Zinkmethyl völlig ähnlich; es siedet bei 118°. Specif. Gew. 1,18.

Quecksilbermethyl, $Hg(CH_3)_2$ (*Frankland*), und **Quecksilberäthyl,** $Hg(C_2H_5)_2$ (*Buckton*) (siehe Bildungsweise 1), auch 3), sind farblose Flüssigkeiten von eigenthümlichem, etwas süsslichem, bald widerwärtigem Geruch. Siedepunkt der Methylverbindung 95°, der

Aethylverbindung 159°, Specif. Gewicht der ersteren > 3. Luftbeständig, aber entzündbar. Beide Substanzen, zumal die Methylverbindung, sind sehr giftig. Durch Salzsäure entsteht **Methylquecksilberchlorid,** $Hg(CH_3)Cl$, $[Hg(CH_3)_2 + HCl = Hg(CH_3)Cl + CH_4]$, ein farbloses Salz, dem ein Hydroxyd, $Hg(CH_3).OH$, von stark alkalischer Reaction correspondirt.

Aluminiummethyl, $Al(CH_3)_3$, ist selbstentzündlich und zersetzt sich heftig mit Wasser. Siedepunkt 130°. Dampfdichte; B. **22**, 551. Auch **Cadmium-** und **Magnesiummethyl** sind bekannt.

Bleimethyl, $Pb(CH_3)_4$, und **-äthyl,** $Pb(C_2H_5)_4$ (*Cahours*), entstehen nach Bildungsweise 3, wobei sich merkwürdiger Weise Blei abscheidet: $2PbCl_2 + 2Zn(CH_3)_2 = Pb(CH_3)_4 + Pb + 2ZnCl_2$. Luftbeständig. Interessant, weil in ihnen das Blei vierwerthig auftritt. Das **Hydroxyd,** $Pb(CH_3)_3.OH$, bildet spitze Prismen, riecht wie Senf und ist ein starkes Alkali.

Desgleichen sind die Zinnverbindungen (*Ladenburg, Frankland*): **Zinntetramethyl,** $Sn(CH_3)_4$, **Zinntetraäthyl,** $Sn(C_2H_5)_4$, **Zinntriäthyl,** $Sn_2(C_2H_5)_6$, **Zinndimethyl,** $Sn_2(CH_3)_4$, u. a. interessant, weil sie die Vierwerthigkeit des Zinns erweisen.

V. Aldehyde und Ketone, $C_nH_{2n}O$.

Die Aldehyde und Ketone sind Substanzen, welche aus den primären resp. secundären Alkoholen durch Oxydation unter *Austritt* von *zwei* Atomen *Wasserstoff* entstehen.

Die *Aldehyde* bilden sich aus den primären Alkoholen und können durch *weitere Oxydation* unter Aufnahme eines Sauerstoffatoms leicht in die entsprechenden *Säuren* mit *gleich vielen Kohlenstoffatomen* übergeführt werden. Sie besitzen demgemäss stark reducirende Eigenschaften.

Die *Ketone* entstehen durch Oxydation der secundären Alkohole und sind schwerer weiter zu oxydiren; sie haben keine reducirenden Eigenschaften. Die *Oxydation führt nicht zu Säuren mit gleich vielen Kohlenstoffatomen*, sondern unter Spaltung der Kohlenstoffkette zu Säuren mit weniger Kohlenstoffatomen im Molecül.

Die Anfangsglieder beider Classen sind neutrale Flüssigkeiten (nur Formaldehyd ist gasförmig) von eigenthümlichem Geruch, die leicht in Wasser löslich und leicht flüchtig sind. Bei steigender Kohlenstoffatomzahl werden sie bald wasserunlöslich, der Geruch nimmt ab bei zunehmendem Siedepunkte, die höchsten

Glieder sind fest, geruchlos, paraffinähnlich und nur noch im Vacuum unzersetzt destillirbar.

Die Aldehyde sind den Ketonen auch in anderen Bildungsweisen und in manchen ihrer Eigenschaften ganz analog.

A. Aldehyde.

Die homologe Reihe der Aldehyde, $C_nH_{2n}O$, correspondirt vollkommen mit derjenigen der Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (s. d.).

Der Siedepunkt liegt beträchtlich niedriger als jener der zugehörigen Alkohole und steigt bei den normalen Aldehyden anfangs um etwa 27° für je CH_2, später weniger.

Bildungsweisen. 1. Aus den primären Alkoholen, $C_nH_{2n+1}.OH$, durch gemässigte Oxydation mit Kaliumbichromat (oder Braunstein) und verdünnter Schwefelsäure; langsam oft schon durch den Sauerstoff der Luft, zumal bei Gegenwart von Thierkohle oder Platin:

$$\underset{\text{Alkohol}}{CH_3.CH_2OH} + O = \underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3.CHO} + H_2O.$$

Auch aus vielen complicirten Substanzen (Eiweiss) entstehen durch Oxydation Aldehyde.

2. Aus den Säuren der Essigsäurereihe, indem man deren Kalk- oder Bariumsalze gemischt mit ameisensaurem Kalk oder Baryt der trockenen Destillation unterwirft (*Limpricht*). Die Ameisensäure wirkt hierbei reducirend und erzeugt kohlensauren Kalk nach folgendem Schema (ca = $^1/_2$ Ca):

$$\begin{matrix} CH_3.COOca \\ + \ HCOOca \end{matrix} = CH_3.CHO + CO_3Ca.$$

Andere Reductionsmittel sind meist unwirksam (s. S. 86, II, 1a).

3. Aus den die Atomgruppe $-CHX_2$ enthaltenden Di-Halogensubstitutionsproducten der Kohlenwasserstoffe durch Ueberhitzen mit Wasser oder Kochen mit Wasser und Bleioxyd:

$$\underset{\text{Aethylidenchlorid}}{CH_3-CHCl_2} + H_2O = \underset{\text{Aldehyd}}{CH_3-CHO} + 2HCl.$$

Constitution. Bei der Oxydation der primären Alkohole, $R-CH_2.OH$, zu den entsprechenden *Säuren*, deren Constitution sich zu R—CO.OH ergiebt (s. d.), tritt der neue Sauerstoff nur an dasjenige Kohlenstoffatom, welches schon Sauerstoff in Form von Hydroxyl trägt; *das Kohlenstoffradical R bleibt unverändert.*

Folglich muss es auch in den *Zwischengliedern* der Oxydation, den Aldehyden, unverändert geblieben sein, so dass letztere die Constitution R–CHO besitzen; z. B.:

$CH_3–CH_2.OH$	$CH_3–CHO$	$CH_3–CO.OH.$
Alkohol	Aldehyd	Essigsäure

Die Aldehyde erhalten also die Atomgruppe **–CHO**, *aufgelöst* (nach Bildungsweise 3) *gleich*: $-C\lessdot^{O}_{H}$, und zwar entweder an Wasserstoff gebunden (H–CHO, Formaldehyd) oder an ein Alkoholradical (alle übrigen).

Isomerien. Die Isomerien der Aldehyde sind lediglich verursacht durch die Isomerien der Alkoholradicale R, welche in ihnen mit der Gruppe –CHO verbunden sind und also ein Atom Kohlenstoff weniger enthalten. Im Uebrigen sind die Aldehyde (von C_3H_6O an) isomer mit den Ketonen, mit den Oxyden der Olefine (z. B. Aldehyd mit Aethylenoxyd, C_2H_4O, siehe Aethylenglycol) und mit den Alkoholen der Allylreihe.

Der „*o. N.*“ (S. 27) der Aldehyde zeigt die Endsilbe „*al*“.

Verhalten. Die Aldehyde zeichnen sich durch ungemeine Beweglichkeit des Molecüls aus.

1. *Oxydation* (siehe oben). Die Aldehyde sind sehr leicht oxydirbar, langsam schon an der Luft, leicht durch Chromsäure, Salze edler Metalle etc. Sie *reduciren daher ammoniakalische Silber-* und oft Kupferlösung (charakteristische Reaction, besonders empfindlich bei Gegenwart von etwas Natronlauge).

2. Die Aldehyde sind leicht *reducirbar* durch nascirenden Wasserstoff zu den primären Alkoholen, aus denen sie durch Oxydation entstehen; z. B.: $CH_3.CHO + H_2 = CH_3.CH_2OH$.

Als Nebenproduct entstehen zuweilen Glycole, z. B. aus Aldehyd Butylenglycol, $C_4H_8(OH)_2$ (s. d.).

3. *Phosphorchlorid* erzeugt Aethylidenchlorid resp. analoge Bichlorsubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe.

4. *Additionsreactionen.*

Durch Behandlung von Aethylidenchlorid oder analogen Chloriden mit z. B. Wasser und Bleioxyd könnte man erwarten, dass an Stelle der zwei Chloratome zwei Hydroxyle treten würden unter Erzeugung der Verbindung: $CH_3—CH\lessdot^{OH}_{OH}$, welche ein

zweiwerthiger Alkohol (s. d.), „Aethylidenglycol", sein würde. Ein solcher bildet sich indessen nicht, vielmehr statt seiner Aldehyd, indem aus dem offenbar in erster Linie entstehenden Glycol Wasser abgespalten wird: $CH_3-CH<\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} = CH_3.CHO + H_2O$.

Man kann daraus den Schluss ziehen, *dass zwei Hydroxylgruppen an ein und demselben Kohlenstoffatome für gewöhnlich neben einander nicht existiren können*, so dass statt ihrer unter Wasserabspaltung ein Sauerstoffatom mit zwei Affinitäten gebunden wird. Nur in einzelnen Fällen sind Verbindungen mit zwei solchen Hydroxylen existenzfähig (s. u.) und entstehen aus dem betreffenden Aldehyd durch Anlagerung von Wasser.

Verwendet man statt des Wassers Natriumbisulfit, Ammoniak, Cyanwasserstoff u. a. S., so beobachtet man *deren directe Addition* zu den Aldehyden. Dieselbe ist in allen Fällen derart zu erklären, dass das doppelt gebundene Sauerstoffatom mit einer Affinität sich vom Kohlenstoff ablöst („*sich aufrichtet*"), so dass sowohl für jenes wie für diesen je eine Affinität disponibel wird, dem Schema entsprechend:

$$CH_3-CH<\begin{matrix}O-\\ \end{matrix} \text{ oder allgemein } R-CH<\begin{matrix}O-\\ \end{matrix}.$$

An den Sauerstoff tritt dann ein Wasserstoffatom der sich addirenden Substanzen unter Bildung von Hydroxyl, an den Kohlenstoff der mit jenem Wasserstoffatom ursprünglich verbundene Rest X derselben (z. B. NH_2). Die Additionsproducte erhalten demnach folgende Formel:

$$R-CH<\begin{matrix}OH\\X\end{matrix}.$$

Die so entstehenden Substanzen sind als Derivate (Aether, Ester, Amine) des hypothetischen Aethylidenglycols, $CH_3-CH(OH)_2$, resp. der homologen Verbindungen aufzufassen.

Man kennt besonders folgende Additionsreactionen:

a) Vereinigung mit Wasser, welche zu einem *zweiwerthigen Alkohol* führen würde, tritt aus den angeführten Gründen in der Regel nicht ein. Enthält indess das Alkoholradical des Aldehyds mehrere negative Atome (z. B. Chlor), so sind die Hydrate existenzfähig, z. B. Chloralhydrat (s. u.):

$$CCl_3-CHO + H_2O = CCl_3-CH(OH)_2.$$

Aber auch in diesen Fällen ist die Tendenz zur Abspaltung von Wasser zu gross, als dass solche Hydrate sich wie zweiwerthige Alkohole verhalten könnten, sie reagiren vielmehr meist ganz wie die Aldehyde selbst. Vergl. Brenztraubensäure und Mesoxalsäure.

b) In analoger Weise tritt mit Alkohol, Essigsäure etc. nur selten Vereinigung ein, unter Bildung eines leicht rückwärts spaltbaren *Alkoholats* oder *Acetats*, z. B. CCl_3–$CH(OH)(OC_2H_5)$, Chloralalkoholat, oder CCl_3–$CH(OH)(OC_2H_3O)$, Chloralacetat. Durch Erhitzen mit 2 Mol. Alkohol oder mit Essigsäureanhydrid bilden sich hingegen beständige Aether resp. Ester der hypothetischen Glycole:

$$CH_3\text{–}CHO + 2C_2H_5.OH = CH_3\text{–}CH(OC_2H_5)_2 + H_2O;$$
$$CH_3\text{–}CHO + (C_2H_3O)_2O = CH_3\text{–}CH(OC_2H_3O)_2.$$

Die durch Alkohole entstehenden Verbindungen werden *Acetale* (s. S. 145) genannt. Sie bilden sich auch bei partieller Oxydation primärer Alkohole, und werden durch Schwefelsäure wieder in die Componenten zerlegt.

Nach ähnlicher Reaction entsteht aus Formaldehyd, Methylalkohol und Salzsäure Chloräthyläther, $CH_2Cl(OCH_3)$.

Thioalkohole (S. 103) liefern mit Aldehyden unter dem Einfluss von Salzsäuregas geschwefelte Acetale, **Mercaptale** genannt.

c) Die Aldehyde vereinigen sich mit Natriumbisulfit, $NaHSO_3$, Ammoniumbisulfit etc., zu krystallisirten, leicht in Wasser, schwerer in Alkohol löslichen Verbindungen, z. B. $C_2H_4O + NaHSO_3 + {}^1/_2H_2O$. Dieselben, als Salze von *Sulfosäuren* des Aethyliden-(etc.)glycols aufzufassen, z. B. als CH_3–$CH(OH)(SO_3Na)$, sind fast stets sehr leicht wieder spaltbar unter Rückbildung des Aldehyds; sie werden schon beim Erwärmen mit Sodalösung oder mit Säuren zerlegt. Sie sind daher von Wichtigkeit für die Abscheidung der Aldehyde aus Gemengen.

d) Die Aldehyde vereinigen sich mit Ammoniak zu den *Aldehydammoniaken*, z. B. CH_3–$CH(OH)(NH_2)$. Es sind dies krystallisirende, meist leicht in Wasser, schwierig in Alkohol, nicht in Aether lösliche Verbindungen, welche beim Erwärmen mit verdünnten Säuren den entsprechenden Aldehyd regeneriren.

Sie werden gleichfalls mit Vortheil zur Reindarstellung der Aldehyde verwendet (s. S. 145).

Auch analoge Aldehyd-amine existiren (B. 28, R. 881).

Theoretisch leiten sich von den Aldehyden und Ammoniak (bezw. primären Aminen) auch unter Wasserabspaltung Imidverbindungen, R–CH=NH (bezw. R–CH=NR′) und Nitrilverbindungen, $(R-CH=)_3N_2$ ab. Indess sind solche nur in wenigen Fällen bekannt, z. B. *Chloralimid*, $CCl_3-CH=NH$; *Hydracetamid*, $(CH_3-CH)_3N_2$. Statt ihrer entstehen, besonders bei Formaldehyd, häufig Polymere, so aus Formaldehyd mit Ammoniak *Hexamethylentetramin*, $(CH_2)_6N_4$, mit Methylamin „*Trimethyltrimethylenamin*“, $(CH_2)_3(N.CH_3)_3$. Mit aromatischen primären Aminen erhält man oft Körper des Typus $R-CH(NHR')_2$.

Diese Verbindungen sind meist leicht durch Säuren rückwärts spaltbar.

e) Die Aldehyde vereinigen sich mit Blausäure, indem *Nitrile* höherer Säuren entstehen; z. B. giebt Acetaldehyd die Verbindung $CH_3-CH<^{OH}_{CN}$, *Aethylidencyanhydrin*, eine leicht wieder rückwärts zersetzbare Flüssigkeit (s. Milchsäurereihe).

5. Die Aldehyde haben grosse Neigung, sich zu *polymerisiren* (s. S. 13 und 56). Beim Formaldehyd, CH_2O, tritt diese Polymerisation bei gewöhnlicher Temperatur leicht von selbst ein. Der Acetaldehyd wird schon durch geringfügige Mengen von Salzsäure, Schwefelsäure, Chlorzink, schwefliger Säure etc. polymerisirt, bei gewöhnlicher Temperatur zu Paraldehyd, $C_6H_{12}O_3 = (C_2H_4O)_3$ (S. 145), unter 0^0 zu Metaldehyd, $(C_2H_4O)_x$. Propylaldehyd verhält sich ganz ähnlich.

6. Gegen *Alkalien* verhalten sich die Aldehyde verschieden. Die einfacheren Aldehyde der Fettreihe werden durch Alkali schnell zerstört, z. B. wird Acetaldehyd beim Erwärmen mit Natronlauge in ein rothbraunes, wasserunlösliches, alkohollösliches *Harz*, das *Aldehydharz*, verwandelt, unter Auftreten eines eigenthümlichen Geruches (charakteristische Reaction). Andere Aldehyde werden durch Alkalien in ein *Gemisch* gleicher Molecüle *Alkohol* und *Säure* übergeführt, indem die eine Hälfte sich auf Kosten der anderen oxydirt, z. B.:

$$2\,HCOH + H_2O = CH_3.OH + HCO_2H \text{ (Ameisensäure).}$$

7. Die Aldehyde haben grosse Neigung, sich zu *condensiren*, d. i. zwei Molecüle vermögen zusammenzutreten unter Herstellung einer neuen Kohlenstoffbindung zu einem Körper mit doppelt so grosser Kohlenstoffatomzahl, wobei ein Wasserstoffatom des einen Molecüls sich mit dem Sauerstoff des anderen zu OH vereinigt.

So entsteht aus Aldehyd bei längerem Stehen mit verdünnter Salzsäure oder Sodalösung *β-Oxybutyraldehyd* (s. *Aldol*):

$$CH_3—CHO + CH_2\ H\ —CHO = CH_3—CH(OH)—CH_2—CHO.$$

Man nennt dies eine „*Aldolcondensation*". Das Aldol geht leicht unter Wasserabspaltung in *Crotonaldehyd*, $CH_3—CH=CH—CHO$, über. Letzterer entsteht direct beim Erwärmen von Aldehyd mit etwas Chlorzink. Es ist dies eine „*Aldehydcondensation*". Auch Schwefelsäure, Natriumacetat in wässeriger Lösung und verdünnte Alkalien wirken condensirend.

Die „Aldolcondensation" erklärt sich leicht durch Annahme einer Hydratbildung des Aldehyds und nachheriger Abspaltung eines der beiden gebildeten Hydroxyle mit einem Wasserstoffatom eines zweiten Aldehydmolecüls. — Condensation mit Ketonen: siehe diese.

7a. Aehnlich treten die Aldehyde mit essigsaurem Natron (und Essigsäureanhydrid) zu wasserstoffärmeren Säuren zusammen. Siehe z. B. Zimmtsäure.

8. Durch Chlor und Brom werden die Aldehyde *substituirt*. So entsteht aus Aldehyd das Chloral (S. 146):

$$CH_3.CHO + 3Cl_2 = CCl_3.CHO + 3HCl.$$

9. Durch Schwefelwasserstoff gehen die Aldehyde zunächst in geschwefelte Additionsproducte, $R—CH(OH)(SH)$, Oxymercaptane, und dann unter Wasserabspaltung bezw. durch weiteren Schwefelwasserstoff in (unangenehm gewürzig riechende) complicirtere mercaptanartige Verbindungen über [B. **23**, 60, 1869]. Aus diesen, wie aus den Ausgangsmaterialien direct, entstehen durch Condensationsmittel (s. o.) die sog. Trithioaldehyde [B. **24**, 1419, 3591]. Der monomoleculare **Thioaldehyd** (Aethanthial), C_2H_4S, ein auf complicirterem Wege dargestelltes stark riechendes Oel, S.-P. 40^0, polymerisirt sich schnell.

10. Mit *Hydroxylamin* liefern die Aldehyde unter Wasserabspaltung die sog. **Aldoxime**, z. B. Aldoxim, $CH_3.CH=N.OH$ (*V. Meyer*, B. **15**, 2778):

$$CH_3.CHO + NH_2OH = CH_3.CH=N.OH + H_2O.$$

Die Aldoxime sind meist unzersetzt destillirende Flüssigkeiten, welche beim Kochen mit Säuren in ihre Componenten gespalten werden. Weiteres s. S. 147.

Ueber Bedingungen zur Oximbildung: B. **23**, 2769.

11. Mit *Hydrazinen* vereinigen sich die Aldehyde unter Wasseraustritt zu sogenannten „**Hydrazonen**" (*E. Fischer*), z. B.:

$CH_3—CH:N_2HC_2H_5$, Acetaldehyd-Aethylhydrazon.

Besonders leicht zugänglich sind die mittelst des *Phenylhydrazins*, $C_6H_5—NH—NH_2$, gleich $C_6H_5.N_2H_3$ (s. d.), entstehenden Hydrazone:

$$CH_3–CHO + N_2H_3–C_6H_5 = CH_3–CH:N_2H–C_6H_5 + H_2O.$$

Aldehyd-phenylhydrazon (Aethan-phenylhydrazon)

Durch *Reduction* werden die Hydrazone gespalten unter Bildung von *primären Aminen*, z. B.:

$CH_3-CH:N_2H-C_6H_5 + 4H = CH_3-CH_2.NH_2 + NH_2-C_6H_5$.

Weiteres siehe bei „Phenylhydrazin" und bei „Benzalazin".

Reactionen auf Aldehyde. 1. Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung (s. S. 139 und B. **15**, 1629). 2. Verhalten gegen Alkalibisulfite (s. S. 141). 3. Verhalten gegen Hydroxylamin und gegen Phenylhydrazin (s. v. S.; vgl. a. B. **27**, 1918).

4. Aldehyde färben eine durch wenig schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung intensiv violettroth (auch Chloral, aber nicht Chloralhydrat): *Schiff*, *Caro* (B. **13**, 2343; Bull. soc. ch. 1894, XI, 692).

---

1. **Formaldehyd** (Methanal), H.CHO. Kann auch als Oxyd des zweiwerthigen Radicals Methylen ($CH_2=$) betrachtet werden. Wird, in Methylalkohol gelöst, aus letzterem erhalten durch Ueberleiten seiner mit Luft gemengten Dämpfe über eine glühende Platinspirale (*Hofmann* 1869) oder Kupferspirale (B. **19**, 2133). Andere Oxydationsmittel führen sogleich zur Ameisensäure. — Gas; verdichtet sich bei starker Kälte zu einer wasserhellen, leicht beweglichen Flüssigkeit, welche schon bei -21^0 siedet. Findet zu Synthesen, wie auch als Antisepticum Anwendung. Eine circa 40-procentige Lösung ist Handelsproduct. Besitzt in Lösung anscheinend die Hydratformel $CH_2(OH)_2$.

Polymerisirt sich sehr leicht; je nach den Bedingungen bilden sich:

1) **Paraformaldehyd**, wahrscheinlich $= (CH_2O)_2$, eine weisse, wasserlösliche Masse, oder 2) **Trioxymethylen**, wohl $(CH_2O)_3$, eine krystallisirte Verbindung, welche beim Verflüchtigen wieder Formaldehyd giebt, oder 3) *Formose* (s. d.), ein Gemenge mehrerer zuckerartiger Verbindungen.

Wegen dieser leichten Polymerisirbarkeit dürfte Formaldehyd eine wichtige Rolle bei der Pflanzenassimilation spielen.

Durch Vereinigung mit Chlorwasserstoff entstehen

Chlormethylalkohol (Chlormethanol), $CH_2Cl(OH)$, und

Oxychlormethyläther, $CH_2Cl-O-CH_2.OH$ (Chlormethanoxymethanol), beides farblose Flüssigkeiten, welche in manchen Beziehungen ähnlich wie Formaldehyd reagiren.

Methylal, $CH_2(OCH_3)_2$ („o. N.": Methandioxydimethan), S.-P. 42^0 (s. S. 141), dient häufig statt Formaldehyd zur Ausführung von Condensationsreactionen. Es ist ein Schlafmittel und wird als Extractionsmittel für Riechstoffe verwendet.

Trimethyl-tri-methylenamin (s. o.): farbl. Flüssigkeit, S.-P. 166°.

Hexamethylentetramin (s. o. u. A. **288**, 218): weisse Rhomboëder.

2. **Acetaldehyd** (Aethanal), *Aldehyd*, $CH_3.CHO$, früher auch „Acetylwasserstoff", $C_2H_3O.H$, genannt.

(*Fourcroy* und *Vauquelin* 1800; Zusammensetzung festgestellt von *Liebig* 1835. Name = „Alkohol dehydrogenatus".)

Darstellung: In die ätherische Lösung des aus Alkohol durch Kaliumbichromat und Schwefelsäure erhaltenen, über Chlorcalcium getrockneten Rohaldehyds wird Ammoniakgas eingeleitet, das ausfallende Aldehydammoniak durch Waschen mit Aether gereinigt und nachher durch Destillation mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Aldehyd wird bei der Spiritusfabrikation als Nebenproduct (im „Vorlauf") gewonnen; er ist auch im käuflichen Aether enthalten.

Entstehung statt Vinylalkohol, $C_2H_3.OH$, aus Acetylen, s. S. 62.

Eigenschaften. Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt + 21° und dem Specif. Gewicht etwa 0,8. Riecht eigenthümlich gewürzhaft und erstickend; das Einathmen des Dampfes verursacht eine Art Brustkrampf. In Wasser, Alkohol und Aether ist er leicht löslich. Brennt mit leuchtender Flamme. Löst Schwefel, Phosphor, Jod. Chlor führt in Acetylchlorid über.

Paraldehyd, $C_6H_{12}O_3$, bildet eine in Wasser schwer lösliche Flüssigkeit; Sm.-P. + 10°; S.-P. 124°, also über 100° höher als Aldehyd. Wird als Schlafmittel verwendet. **Metaldehyd**, $(C_2H_4O)_x$, bildet weisse, in Wasser unlösliche Prismen, welche wenig über 100°, unter theilweisem Zerfall in gewöhnlichen Aldehyd, sublimiren (s. B. **14**, 2271; **26**, R. 775).

Der Metaldehyd wird bei längerem Erhitzen auf 115° in zugeschmolzenen Röhren, und, wie auch der Paraldehyd, durch Destillation mit etwas verdünnter Schwefelsäure wieder in gewöhnlichen Aldehyd zurückverwandelt. Gegen Phosphorpentachlorid verhält sich Paraldehyd wie letzterer, nicht aber gegen Ammoniak, Natriumbisulfit, Silbernitrat und Hydroxylamin. Die *Constitution* des Paraldehyds stellt man sich folgendermaassen vor (*Kekulé* und *Zincke*):

$$CH_3.CH{<}\begin{matrix}O{-}CH.CH_3\\ \\ O{-}CH.CH_3\end{matrix}{>}O\ .$$

Eine Verknüpfung der 3 Mol. Aldehyd durch Kohlenstoffbindung ist wegen der leichten Rückbildung des ersteren nicht anzunehmen. Metaldehyd und Paraldehyd scheinen stereoisomer zu sein.

Bezüglich dieser und anderer polymeren Verbindungen gilt die allgemein bestätigte Regel, dass von Körpern ähnlicher Constitution der einfacher zusammengesetzte auch der leichter schmelzende, leichter verdampfende und leichter lösliche ist.

Acetal, $C_2H_4(OC_2H_5)_2$, S.-P. 104°, dient statt Aldehyd zu Condensationsreactionen (s. S. 142).

Gechlorte Acetale, aus Alkohol und Chlor, bilden höher siedende Oele.

Aldehydammoniak (Aethanolamin), $CH_3—CH(OH)(NH_2)$, s. S. 141 und 145. Weisse Krystalle.

3. **Propylaldehyd**, $C_2H_5.CHO$, ist im Holztheer enthalten.
4. **Valeraldehyd**, $C_4H_9.CHO$. S.-P. 92°. In Wasser wenig löslich.
5. Normal-**Heptylaldehyd, Oenanthol**, $C_7H_{14}O$, entsteht aus Ricinusöl durch Destillation im luftverdünnten Raume.
6. Die normalen **Aldehyde** C_{12}, C_{14}, C_{16} und C_{18} sind bekannt.

Mono- und **Dichloraldehyd**, $CH_2Cl.CHO$ und $CHCl_2.CHO$, sind bei 85° resp. 89° siedende Flüssigkeiten.

Chloral (2-Trichloräthanal), $CCl_3—CHO$ (*Liebig*). Leitet man Chlor zunächst unter Kühlen, dann Erwärmen, in Alkohol ein, so entsteht (neben Chloräthyl) schliesslich ein Gemenge von Chloralhydrat, Chloralalkoholat und Trichloracetal (s. u.). Dies sind die Einwirkungsproducte von Wasser resp. Alkohol auf Chloral (s. S. 141, b; vgl. a. A. 279, 289). Sie werden beim Destilliren mit Schwefelsäure in Chloral verwandelt.

Chloral bildet eine ölige, scharf und charakteristisch riechende Flüssigkeit, vom S.-P. 98°. Verbindet sich mit Natriumbisulfit, Ammoniak, Blausäure, Essigsäureanhydrid; reducirt ammoniakalische Silberlösung. Wird leicht oxydirt zu Trichloressigsäure, und durch Alkali in Chloroform und ameisensaures Kali gespalten:

$$\begin{matrix} CCl_3 \\ +H \end{matrix}\Big|\begin{matrix} CH.O \\ KO \end{matrix} = CCl_3H + HCO_2K.$$

Metachloral ist ein festes Polymeres des Chlorals.

Chloralhydrat entsteht durch Vereinigung von Chloral mit Wasser, bildet in Wasser leicht lösliche Krystalle, Sm.-P. 57°, und siedet unter Dissociation bei 97°. Wirkt als Schlafmittel und als Antisepticum. Schwefelsäure führt es in Chloral über.

Chloralalkoholat, $CCl_3–CH(OH)(OC_2H_5)$. Farblose Krystalle (s. o.).

Trichloracetal, $CCl_3—CH(OC_2H_5)_2$. Weisse Krystalle (s. o.).

Wasserstoffärmere Aldehyde.

Acroleïn (Propenal), *Acrylsäurealdehyd*, *Allylaldehyd*, CH_2=CH–CHO, entsteht bei der Oxydation von Allylalkohol, bei der Destillation von Fetten, und durch Erhitzen von Glycerin mit saurem Kaliumsulfat. *Darstellung*: B. **20**, 3388. Bei 52° siedende Flüssigkeit von unerträglich stechendem Geruch.

Es verbindet sich als Aldehyd mit Ammoniak (s. u.), als Olefinderivat mit Brom zu **Acroleïnbibromid**, CH_2Br—CHBr—CHO, mit Bromwasserstoff zu **Brompropionaldehyd**, CH_2Br—CH_2—CHO.

Acroleïnammoniak liefert beim Destilliren Picolin (s. d.).

Crotonaldehyd, C_3H_5—CHO. Entsteht durch Einwirkung von Chlorzink oder besser Natriumacetat (B. **25**, R. 732) auf Aldehyd (s. S. 142), sowie durch Destillation von Aldol. Farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom S.-P. 104°.

Citral, Geranial, $(CH_3)_2C$=CH.CH_2–CH_2–$C(CH_3)$=CH–CHO, $=C_{10}H_{16}O$, ein mittelst Bisulfit aus Citronenöl, oder aus Geraniol durch Oxydation darstellbares wohlriechendes Oel vom S.-P. 226°, geht durch Kaliumbisulfat in Cymol (s. d.) über.

Citronellal, $C_{10}H_{18}O$, bildet neben Citral den Hauptbestandtheil des Citronenöls.

Aldoxime.

Aldoxim (Aethanoxim), CH_3—CH:N—OH. Aus Aldehyd und salzsaurem Hydroxylamin in wässeriger Lösung unter Zusatz von Soda darstellbar. Sm.-P. 47°. Siedet unzersetzt bei 115°.

Die *Constitution der Aldoxime* folgt aus den Reactionen (s. a. S. 143):

1. Durch Reduction geben sie primäre Amine (B. **20**, 728).

2. Das Hydroxyl der „Oxim"-Gruppe =N.OH befähigt sie zur Bildung von Alkylderivaten (Aethern) und Säurederivaten (Estern). Die alkylirten Verbindungen werden durch Salzsäure in Aldehyd und Alkylhydroxylamin, NH_2.OR, gespalten (s. S. 127), das Hydroxyl der Oxime ist daher an den Stickstoff gebunden.

3. Durch Essigsäureanhydrid werden die Aldoxime (alle beim Erhitzen) in Nitrile und Wasser gespalten (s. S. 117):

$$CH_3—CH:NOH = CH_3.CN + H_2O.$$

4. Die Oxime der Fettreihe, auch die Ketoxime (s. d.), vermögen an die Atomgruppe =C=N— (analog der Gruppirung =C=O der Aldehyde S. 142) Blausäure anzulagern.

Die Aldoxime sind structurisomer mit den Säureamiden, in welche sie durch interessante Umlagerungen (*Beckmann*) übergehen können (s. Tolylphenylketoxime).

Manche Aldoxime existiren in *zwei isomeren Modificationen*, welche sich leicht in einander überführen lassen und structuriden-

tisch sind (*H. Goldschmidt*); die Isomerie beruht auf stereochemischen Ursachen; Näheres s. bei den analogen Ketoximen: S. 154.

B. Ketone.

Das Anfangsglied der Reihe, das Aceton, enthält drei Atome Kohlenstoff. Die höheren Glieder der Reihe sind von C_{12} an fest. Sie sind alle leichter wie Wasser.

Vorkommen. Aceton findet sich im Harn. Methylnonylketon ist im Rautenöl (aus Ruta graveolens) enthalten.

Bildungsweisen. 1. Durch *Oxydation* secundärer Alkohole, welche dabei zwei Atome Wasserstoff verlieren:

$$\underset{\text{Isopropylalkohol}}{CH_3.CH(OH).CH_3} + O = \underset{\text{Aceton}}{CH_3.CO.CH_3} + H_2O.$$

Auch viele andere Verbindungen, welche secundäre Kohlenwasserstoffradicale enthalten, geben bei oxydativer Spaltung Ketone, z. B. die Isobuttersäure.

2. Aus *Säuren* durch trockene *Destillation* ihrer *Kalk*salze (Barytsalze) unter Kohlensäurebildung; z. B. (ca = $^1/_2$ Ca):

$$\begin{array}{l} CH_3-CO\,|\,O\,ca \\ +\ CH_3\,|\,COO\,ca \end{array} = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO + CO_3\,Ca.$$

Bei höhermolecularen Fettsäuren kann diese Reaction durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid bewirkt werden (B. 23, R. 502).

Bei Verwendung von zwei verschiedenen Säuren entstehen gemischte Ketone (Ketone, welche verschiedene Alkoholradicale enthalten, s. Bildungsweise 4); z. B.:

$$\begin{array}{l} CH_3.CO\,|\,O\,ca \\ +\ CH_3.CH_2\,|\,COO.ca \end{array} = \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!CO + CO_3\,Ca.$$

essigs. und propionsaurer Kalk — Aethylmethylketon

Aus einer Säure C_n entsteht also ein Keton C_{2n-1}, aus zwei Säuren C_n und C_m ein Keton C_{n+m-1}. Bei Verwendung ameisensauren Salzes entsteht Formaldehyd.

3. Aus *Dichloriden*, welche die Atomgruppe $=CCl_2$ beiderseits an Kohlenstoff gebunden enthalten:

$$\underset{\text{Acetonchlorid}}{(CH_3)_2CCl_2} + H_2O = \underset{\text{Aceton}}{(CH_3)_2CO} + 2\,HCl.$$

Man könnte hier den Austausch der Chloratome gegen zwei Hydroxyle unter Bildung eines Körpers von Alkoholcharakter, eines zweiwerthigen Alkohols (Glycols), des Acetonylglycols, $(CH_3)_2C{=}(OH)_2$, erwarten. Indessen bestätigt sich die schon beim Aldehyd besprochene Gesetzmässigkeit, dass *mehrere*

Hydroxyle an *einem* Kohlenstoffatom für gewöhnlich *nicht neben einander* bestehen können.

Derivate eines solchen Glycols hingegen sind wiederum existenzfähig.

4. Durch Einwirkung von *Zinkalkyl* auf ein *Säurechlorid*, z. B. Acetylchlorid, $CH_3.COCl$ ($zn = {}^1/_2 Zn$):

$$\begin{array}{l} CH_3.CO \\ + CH_3. \end{array} \begin{array}{|l} Cl \\ zn \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array} > CO + Clzn.$$

Intermediär entsteht ein Additionsproduct, welches sofort mit Wasser zu zerlegen ist; anderenfalls bilden sich tertiäre Alkohole (s. d.).

Diese Bildungsweise, von *Freund* 1861 aufgefunden, gestattet die Darstellung jedes beliebigen Ketons durch Verwendung des entsprechenden Zinkalkyls und Säurechlorids, z. B.:

$$\underset{\text{Butyrylchlorid}}{C_3H_7.CO.Cl} + C_2H_5zn = \underset{\text{Propyläthylketon}}{C_3H_7.CO.C_2H_5} + Clzn.$$

5. Aus den *Ketonsäuren* (s. diese), resp. ihren Estern, z. B. Acetessigester, $CH_3—CO—CH_2—CO.OC_2H_5$, durch Erwärmen mit mässig verdünnter Schwefelsäure oder verdünnten Alkalien. Auf diese wichtige Reaction ist bei Besprechung des Acetessigesters näher einzugehen.

6. Aus Kohlenwasserstoffen der Acetylenreihe durch Quecksilbersalze, auch durch verdünnte Schwefelsäure (s. S. 62).

7. Aceton und einige Homologe (Aethylmethyl-, Propylmethylketon) entstehen bei der trockenen Destillation des Holzes und sind somit im rohen Holzgeist enthalten (s. S. 88).

Die **Constitution** der Ketone folgt aus ihren Bildungsweisen 4 und 2 auf Grund der Constitution der einbasischen Säuren. Theoretisch sind daher Ketone Verbindungen, welche die Carbonylgruppe CO beiderseits an ein Alkoholradical gebunden enthalten, R—CO—R'. Sind die Alkoholradicale gleich, so hat man „*einfache*", sind sie ungleich, „*gemischte*" Ketone.

Man kann die Ketone auch von den einbasischen Säuren ableiten durch Austausch ihres Hydroxyls gegen Alkyl, entsprechend Bildungsweise 2 und 4, desgleichen aus den Aldehyden durch Ersatz von Wasserstoff gegen Alkyl.

Die Existenz von Ketonen mit weniger als drei Atomen Kohlenstoff ist theoretisch ausgeschlossen.

Isomerien. Die Ketone zeigen unter einander dieselben Isomerien, wie die secundären Alkohole. Diese Isomerien sind einerseits durch die Isomerien der Alkoholradicale, welche mit der Gruppe CO verbunden sind (verschiedene Kohlenstoffatomkette), andererseits durch die Stellung des Sauerstoffatoms

an gleicher Kohlenstoffkette bedingt (Ortsisomerie); z. B. ist $C_4H_9—CO—CH_3$ isomer mit $C_3H_7—CO—C_2H_5$.

Den *Ketonen sind jedesmal die Aldehyde von gleicher Kohlenstoffatomzahl isomer*, denn beide entstehen aus isomeren Alkoholen durch Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen.

Die vorliegende Art der Isomerie kann auch mit der *Metamerie*, z. B. des Butylmethyläthers und Propyläthyläthers, verglichen werden.

Weiter ist Aceton isomer mit Allylalkohol. Eine derartige Isomerie eines gesättigten mit einem ungesättigten Körper nennt man wohl „*Sättigungsisomerie*“ (vergl. S. 37).

Nomenclatur. Man lässt auf die Namen der Alkoholradicale die Silben „*keton*“ folgen; z. B.:

Diäthylketon, $(C_2H_5)_2CO$, Aethylmethylketon, $CH_3—CO—C_2H_5$.

Das Aceton ist also Dimethylketon. Auch leitet man die Namen der einfachen Ketone aus den sie liefernden Säuren ab, z. B. „Valeron“, $(C_4H_9)_2CO$, aus Valeriansäure.

Baeyer (B. **19**, 160) nennt die Ketone *Ketosubstitutionsproducte* der Kohlenwasserstoffe, z. B. das Aceton Ketopropan.

Der „*o. N.*“ (S. 27) der Ketone endigt auf „*on*“, also Propanon etc.

Verhalten. 1. Die Ketone sind *reducirbar* zu secundären Alkoholen: $(CH_3)_2CO + H_2 = (CH_3)_2CH.OH$.

Nebenbei entstehen in geringerer Menge Pinakone (s. Glycole).

2. Durch *Oxydationsmittel*, wie Kaliumbichromat und verdünnte Schwefelsäure, werden die Ketone, verschieden von den Aldehyden, unter Zerfall der Kohlenstoffkette oxydirt zu Säuren mit weniger Kohlenstoffatomen im Molecül:

$$CH_3.CO.CH_3 + 4\,O = CH_3.COOH + CO_2 + H_2O.$$

Es kann eben die CO-Gruppe, welche bereits an 2 Alkoholradicale gebunden ist, bei vierwerthigem Kohlenstoff nur dann in die Gruppe COOH übergehen, wenn eines jener Alkoholradicale abgespalten wird. Regeln über den Verlauf dieser Oxydationen s. B. **25**, R. 121.

Da die durch Oxydation entstehenden Säuren zu dem Keton in keiner reciproken Beziehung stehen, und der Oxydationsprocess ein complicirterer ist wie bei den Aldehyden, so erklärt sich, dass die Ketone *keine reducirenden Eigenschaften* besitzen.

3. Durch Phosphorpentachlorid bilden die Ketone die entsprechenden *Dichloride*; das Aceton z. B. das Acetonchlorid.

4. *Additionsreactionen.* a) Mit Wasser und Alkohol sind die Ketone für gewöhnlich nicht verbindbar, aus bei den Aldehyden und S. 148 erörterten Gründen.

Mit Mercaptanen bilden sie die dem Acetal (S. 145) analogen „*Mercaptole*“, z. B. $(CH_3)_2C(SC_2H_5)_2$ (B. **18**, 883).

b) Mit Ammoniak entstehen unter Wasseraustritt die basischen *Acetonamine*: Diacetonamin, $C_6H_{13}NO$; Triacetonamin, $C_9H_{17}NO$ (*Heintz*), unter complicirterer Reaction als bei den Aldehyden, indem 2 oder 3 Molecüle Aceton mit einem Molecül Ammoniak unter Wasseraustritt sich vereinigen.

c) Mit saurem schwefligsaurem Natron vereinigen sich die Ketone, welche die Gruppe $CH_3.CO-$ enthalten (auch einige andere), zu krystallisirten Verbindungen, z. B. Aceton zu $(CH_3)_2C<^{OH}_{SO_3Na} + H_2O$, acetonschwefligsaurem Natron, welche durch Sodalösung meist wieder zerfallen unter Rückbildung des Ketons. Diese sehr wichtige Reaction dient zur Abscheidung und Reinigung der Ketone.

d) Mit Blausäure entstehen die Nitrile höherer Säuren, ähnlich wie bei den Aldehyden, z. B. das Acetoncyanhydrin:

$$(CH_3)_2C<^{OH}_{CN}.$$

5. Die Eigenschaft der Polymerisirbarkeit kommt den Ketonen im Gegensatz zu den Aldehyden nicht zu, wohl aber jene der *Condensirbarkeit*. Wie der Aldehyd in Crotonaldehyd, so wird Aceton durch Einwirkung mancher Agentien, wie Kalk, Kali, Salzsäure, Schwefelsäure, unter Abspaltung von Wasser je nach den Bedingungen in Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$, Phoron, $C_9H_{14}O$, oder Mesitylen, C_9H_{12} (s. Benzolderivate), verwandelt:

$$2C_3H_6O = C_6H_{10}O + H_2O;$$
$$3C_3H_6O = C_9H_{14}O + 2H_2O;$$
$$3C_3H_6O = C_9H_{12} + 3H_2O.$$

Analoge Acetoncondensationen erfolgen auch mit anderen Ketonen oder Aldehyden unter dem Einflusse von verdünnter Natronlauge, zumal von Natriumäthylat (B. 20, 655). Es entstehen so complicirtere Ketone (A. 218, 121).

6. Durch Schwefelwasserstoff allein werden die Ketone im Gegensatz zu den Aldehyden nicht verändert, bei Gegenwart von Condensationsmitteln (Salzsäure etc.) aber in Trithioketone übergeführt [B. 28, 895], welche beim Erhitzen in einfache Thioketone zerfallen. Letztere sind leicht veränderlich und von sehr üblem Geruch [B. 22, 2592].

7. Durch Halogene entstehen *Substitutionsproducte*.

8. Mit *Hydroxylamin* vereinigen sich die Ketone (selbst C_{35}) wie die Aldehyde glatt zu Oximen (s. S. 143), die man **Ketoxime**

oder **Acetoxime** genannt (*V. Meyer*, B. **15**, 1324, 2778; **16**, 823, 1784 etc.), z. B.:

$(CH_3)_2CO + NH_2.OH = H_2O + (CH_3)_2C{=}N.OH$ (Acetoxim).

Es sind dies meist feste, leicht flüchtige Verbindungen, welche vollkommen analoge Reactionen wie die Aldoxime zeigen (S. 147) und daher auch deren Constitution besitzen. Weiteres s. S. 154.

9. Mit *Hydrazinen* entstehen Hydrazone, genau wie bei den Aldehyden (*E. Fischer*, B. **17**, 572; s. S. 143):

$(CH_3)_2CO + N_2H_3.C_6H_5 = (CH_3)_2C{:}N_2HC_6H_5 + H_2O.$
Phenylhydrazin — Aceton-phenylhydrazon

Aehnlich wirken Semicarbazid und Amidoguanidin (B. **27**, 1918); Hydrazinhydrat selbst führt zu mannigfaltigeren Producten, s. J. pr. Ch. (2) **44**, 535, 544, so aus Aceton zu „Ketazin", $(CH_3)_2C{:}N{-}N{:}C(CH_3)_2$.

Phenylhydrazin und Hydroxylamin sind sehr werthvoll zur Erkennung des Aldehyd- oder Ketoncharakters einer Substanz.

10. *Salpetrige Säure* (z. B. Salpetrigsäureester und Natriumäthylat) bildet „Isonitrosoketone", z. B.:

$CH_3{-}CO{-}CH_3 + NO_2H = CH_3{-}CO{-}CH{:}N.OH + H_2O.$
Isonitrosoaceton

Dieselben enthalten die gleiche Gruppe (N.OH) wie die Oxime, welche gegen Sauerstoff austauschbar ist unter Bildung von Ketonaldehyden oder Diketonen (s. d.).

---

1. **Aceton** (Propanon), $CH_3{-}CO{-}CH_3$, $= C_3H_6O$.

Schon lange bekannt; Formel ermittelt von *Liebig* und *Dumas* 1832.

Findet sich in sehr geringer Menge im normalen Harn, im Blut, in Transsudaten etc.; in weit grösserer Menge (Acetonurie) in pathologischen Fällen, so bei Diabetes mellitus. *Entsteht* u. a. bei der Destillation von Zucker, Gummi, Cellulose etc., ist daher im rohen Holzgeist enthalten; ferner aus Allylen, C_3H_4 (S. 62), durch Quecksilberchlorid. Wird durch trockene Destillation von essigsaurem Kalk dargestellt.

Eigenschaften (s. o. „Verhalten"). Bei 56° siedende Flüssigkeit von eigenthümlich ätherischem und erfrischendem Geruch. Specif. Gew. 0,81 bei 0°. Wird aus der wässerigen Lösung durch Salze abgeschieden. Ist mit Alkohol und Aether mischbar. Kaliumpermanganat oxydirt in der Kälte nicht; Chromsäure zu Essigsäure und Kohlensäure.

Durch Einwirkung metallischen Natriums entsteht **Acetonnatrium**, $CH_3{-}C(ONa){=}CH_2$, die Natriumverbindung des β-Allylalkohols (s. d.).

Nachweis des Acetons z. B. durch Ueberführung in Indigo mittelst o-Nitrobenzaldehyd und wenig Natronlauge.

Monochloraceton, $CH_3—CO—CH_2Cl$, auch Metacylchlorid genannt, ist eine stark zu Thränen reizende Flüssigkeit (S.-P. 119°).

Perbromaceton, C_3Br_6O, ist bekannt (s. Abbau arom. Vbdgn).

Cyanaceton (3-Butanonnitril), $CH_3—CO—CH_2—CN$, eine farblose, sehr leicht polymerisirbare Flüssigkeit. Giebt eine Natriumverbindung.

Isonitrosoaceton, $CH_3—CO—CH:N.OH$ (B. **15**, 3007, siehe vor. S.), entsteht auch durch Einwirkung salpetriger Säure auf Acetessigester. Silberglänzende Blättchen, Schmelzpunkt 65°. Giebt bei Reduction in saurer Lösung Aminoaceton (s. d.).

Sulfonal, $(CH_3)_2C(SO_2.C_2H_5)_2$, entsteht, wenn man ein Gemenge von Aceton und Mercaptan mit Chlorwasserstoff behandelt, und das dabei zunächst gebildete **Mercaptol,** $(CH_3)_2C(SC_2H_5)_2$ [einen Abkömmling des hyp. *Acetonylglycols*, $(CH_3)_2C(OH)_2$], mit Kaliumpermanganat zum zugehörigen Sulfon oxydirt. Prismen, Schmelzpunkt 125°. Wirkt schlaferregend, desgl. das verwandte **Trional.**

Mesityloxyd, $C_6H_{10}O$, $= CH_3—CO—CH=C(CH_3)_2$ (*Kane* 1838, *Baeyer*), ist eine gewürzig riechende, bei 132° siedende Flüssigkeit.

Phoron, $C_9H_{14}O$, $= [(CH_3)_2:C=CH]_2CO$, bildet leicht schmelzbare gelbe Krystalle. Beide entstehen aus Aceton durch Sättigen mit Chlorwasserstoff (A. **180**, 1). Const.: s. a. B. **26**, 3052.

2. **Aethylmethylketon** (Butanon), $CH_3—CO—C_2H_5$, ist im rohen Holzgeist enthalten und entsteht durch Oxydation des secundären Butylalkohols. S.-P. 81°.

Isonitrosomethylaceton, $CH_3—CO—C(N.OH)—CH_3$ (Butanon-2-oxim-3), ist das dem Isonitrosoaceton analoge Derivat des Aethylmethylketons und entsteht jenem analog aus Methylacetessigester und salpetriger Säure (B. **20**, 531). Uebergang in Diacetyl, s. d.

3. **Diäthylketon** (3-Pentanon), *Propion*, $(C_2H_5)_2CO$. S.-P. 104°.

4. **Dipropylketon** (4-Heptanon), *Butyron*. S.-P. 144°.

5. **Pinakolin** (Dimethyl-2-butanon-3), *Methyl-tertiärbutyl-keton*, $(CH_3)_3≡C—CO—CH_3$, entsteht mittelst einer eigenthümlichen Umlagerung, der „Pinakolinreaction", aus Pinakon (s. d.) durch verdünnte Schwefelsäure. S.-P. 106°.

6. **Methylheptenon,** $CH_3.CO.C_7H_{13}$, in ätherischen Oelen enthalten, entsteht durch Oxydation von Citral.

7. Ferner sind bekannt **Ketone** mit 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 Kohlenstoffatomen; die Ketone

Lauron, $C_{23}H_{46}O$, $= C_{11}H_{23}—CO—C_{11}H_{23}$, aus laurinsaurem Kalk;

Myriston, $C_{27}H_{54}O$, aus myristinsaurem Kalk;

Palmiton, $C_{31}H_{62}O$, aus palmitinsaurem Kalk, und

Stearon, $C_{35}H_{70}O$, aus stearinsaurem Kalk; endlich die Ketone C_{30}, C_{22} und C_{24}, welche durch Destillation von normalheptylsaurem mit myristin-, palmitin- oder stearinsaurem Kalk gewonnen worden sind. Alle diese Ketone sind von *Krafft* durch Verwandlung in die Chloride $C_nH_{2n}Cl_2$ und Erhitzen derselben mit Jodwasserstoff und Phosphor in die entsprechenden Paraffine übergeführt worden.

Ketoxime.

Acetoxim (2-Propanoxim), $(CH_3)_2C{=}N.OH$, bildet bei 60° schmelzende Krystalle, die unzersetzt bei 135° flüchtig und in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind.

Stereoisomere Oxime. Wie bei Aldoximen (S. 147) sind auch bei vielen Ketoximen structuridentische Isomere beobachtet worden, deren Auftreten auf der *Configuration* des Molecüls, und zwar auf der Stellung des mit dem Stickstoff verbundenen Hydroxyls beruht (s. Stickstoffisomerie, S. 25). Die Isomeren, welche sich in einander überführen lassen, zeigen in chemischer Beziehung von einander gewisse Abweichungen, welche offenbar durch die räumliche Nachbarschaft der event. reagirenden Gruppen bedingt sind. Die eine Art der Aldoxime spaltet im Gegensatz zur anderen mit Essigsäureanhydrid schon in der Kälte Wasser ab und geht in Nitrile über, woraus man auf die räumliche Annäherung des Hydroxyls und des Aldehydwasserstoffs in ihnen [„Syn"-Stellung, „Synaldoxime", im Gegensatz zur „Anti"-Stellung, „Antialdoxime"] schliesst (s. I u. II):

(I) $\begin{matrix} R{-}C{-}H \\ \| \\ N{-}OH \end{matrix}$ „*Syn*"aldoxime

(II) $\begin{matrix} R{-}C{-}H \\ \| \\ HO{-}N \end{matrix}$ „*Anti*"aldoxime

(III) $\begin{matrix} R{-}C{-}R' \\ \| \\ N{-}OH \end{matrix}$ Ketoxime

Bei Ketoximen existirt eine analoge Verschiedenheit, falls sie asymmetrisch [R verschieden von R'] sind, indem sie je nach ihrer Zugehörigkeit zur „Syn"- oder „Anti"-Reihe bei der „*Beckmann*'schen Umlagerung", siehe Tolylphenylketoxime, ein anderes Verhalten zeigen (B. 24, 23). — Literatur: *Beckmann*, B. 22, 431; 27, 300; *Hantzsch* und *Werner*, B. 23, 1; ferner B. 24, 13, 3479, 4018; 25, 1908, 2164.

Normale Verbindungen.

Der von *Krafft* geführte *Nachweis*, dass die seither als „normale" Paraffine etc. bezeichneten Verbindungen eine *geradlinig verlaufende Kohlenstoffatomkette* enthalten, beruht auf der Möglichkeit, aus den Säuren C_n durch Destillation ihrer Barytsalze mit essigsaurem Baryt ohne Verzweigung der Kohlenstoffkette die Ketone C_{n+1} darzustellen (da ja das Carboxyl der Säuren endständig ist, und folglich auch die synthetisch statt Hydroxyl eintretende Methylgruppe), diese Ketone durch Oxydation in die Säuren C_{n-1} zu verwandeln, und endlich diese drei Verbindungen dann in die zugehörigen Paraffine C_n, C_{n+1} und C_{n-1} überzuführen.

Die Paraffine verschiedener Herkunft erweisen sich bei gleichem Kohlenstoffgehalte als identisch.

Nun entsteht das Paraffin C_{n-1} auch aus der Säure C_{n-2} nach obiger Reaction. Ist daher die Säure C_{n-2} normal, so ist es auch das Paraffin C_{n-1}, die Säure C_n u. s. f. Die Frage nach der Constitution eines Paraffins lässt sich daher zurückführen auf diejenige nach der Constitution eines um zwei Kohlenstoffatome ärmeren Paraffins

(Forts. S. 156.)

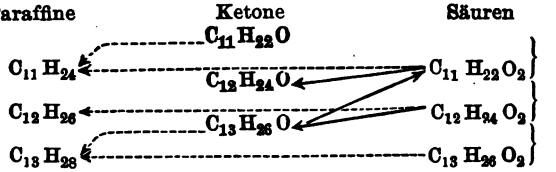
Vergleich der Aldehyde und Ketone.

Aldehyde, X.CHO	Ketone $\frac{X}{X}>CO$
Bildungsweisen.	**Bildungsweisen.**
1. Oxydation primärer Alkohole C_n [1]) (und anderer Substanzen).	1. Oxydation secundärer Alkohole C_n (u. anderer Verbindungen).
2. Reduction von Säuren C_n (Destillation der Kalksalze mit ameisensaurem Kalk).	2. Aus Säuren durch Destillation der gemischten Kalksalze.
3. Aus Dichloriden $X.CHCl_2$.	3. Aus Dichloriden $X_2{=}CCl_2$.
	4. Aus Säurechloriden und Zinkalkyl.
	5. Aus Ketonsäuren durch Kohlensäureabspaltung.
Eigenschaften.	**Eigenschaften.**
1. Reducirbar zu primären Alkoholen.	1. Reducirbar zu secundären Alkoholen.
2. Oxydirbar zu Säuren C_n, reduciren stark.	2. Oxydirbar zu Säuren C_{n-x}, reduciren nicht.
3. Mit PCl_5 Dichloride $-CHCl_2$.	3. Mit PCl_5 Dichloride $>CCl_2$.
4. Additionsfähig [a) H_2O; b) Alkohol, Essigsäure, selten]. c) Ammoniak: Aldehydammoniak. d) $NaHSO_3$; krystallisirende Verbindungen. e) HCN: Nitrile höherer Säuren.	4. Additionsfähig [a) H_2O; b) Alkohol, beides selten]. c) NH_3: Acetonamine unter H_2O-austritt. d) $NaHSO_3$: krystallisirende Verbindungen. e) HCN: Nitrile höherer Säuren.
5. Polymerisirbar; mit KOH oft Verharzung.	5. —
6. Condensirbar, z. B. zu Aldol, $C_4H_8O_2$, und Crotonaldehyd.	6. Condensirbar zu $C_6H_{10}O$, $C_9H_{14}O$, C_9H_{12} (Mesitylen).
7. Substituirbar, z. B. z. $CCl_3.CHO$, Chloral.	7. Substituirbar, z. B. zu Monochloraceton, $CH_3{-}CO{-}CH_2Cl$.
8. Mit H_2S zunächst mercaptanartige Additionsproducte, daraus durch Condensationsmittel Trithioaldehyde.	8. Mit H_2S keine Addition; durch Condensationsmittel Trithioketone.
9. Mit Hydroxylamin: Aldoxime, $R{-}CH{=}N.OH$.	9. Mit Hydroxylamin: Ketoxime, $R_2{>}C{=}N.OH$.
10. Mit Hydrazinen entstehen Hydrazone.	10. Mit Hydrazinen entstehen Hydrazone.

[1]) Bedeutet: mit n, d. h. mit gleich vielen Kohlenstoffatomen.

bezw. der entsprechenden Säure. Verfolgt man diese Beziehungen abwärts, indem man dabei von den in der Natur vorkommenden Säuren C_{18}, C_{16}, C_{14} und C_{12} (s. d.) ausgeht, so gelangt man schliesslich zu einer Nonylsäure, welche nach ihrer Synthese unzweifelhaft normal ist; daher sind auch diese Säuren und die davon abzuleitenden Paraffine, Ketone etc. normal.

Man hat z. B. folgende Beziehungen:



Vergleich der Aldehyde und Ketone auf S. 155.

VI. Einbasische fette Säuren.

A. Gesättigte Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

Hierzu Tabelle auf S. 157.

Durch Oxydation der primären Alkohole oder der zugehörigen Aldehyde gelangt man zu den einbasischen fetten Säuren, und zwar, wenn man von gesättigten Alkoholen ausgeht, zu den gesättigten einbasischen fetten Säuren, auch Säuren der „aliphatischen Reihe“ genannt, denen sich wieder wie bei den Alkoholen ungesättigte Verbindungen anschliessen. Diese Säuren sind *einbasisch*, weil sie nur eine Reihe von Salzen und Estern zu erzeugen vermögen; sie besitzen mithin nur ein ersetzbares Wasserstoffatom. Sie heissen *fette* Säuren, weil manche in den Fetten enthalten sind, andere durch deren Oxydation entstehen.

Die Anfangsglieder der Reihe sind unzersetzt siedende Flüssigkeiten von stechendem Geruch und ätzender Wirkung, die sich in Wasser leicht lösen und in dieser Lösung stark saure Reaction zeigen. Wasserfreie Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure röthen blaues Lackmuspapier nicht. Die mittleren Glieder riechen unangenehm nach ranziger Butter oder Schweiss; sie sind ölig und in Wasser wenig löslich. Beweglichkeit, Geruch und Löslichkeit nehmen mit wachsendem Kohlenstoffatomgehalt ab. Die höheren Glieder von C_{10} an sind fest, paraffinähnlich, in Wasser unlöslich und schliesslich nicht mehr bei gewöhnlichem Druck, sondern nur noch im Vacuum unzersetzt destillirbar; ihr

Uebersicht der Säuren $C_nH_{2n}O_2$.

		Sm.-P.	S.-P			Sm.-P.	S.-P.
Ameisensäure	CH_2O_2	9°	99°	Undecylsäure	$C_{11}H_{22}O_2$	28°	{ 213°
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	17°	118°	Laurinsäure	$C_{12}H_{24}O_2$	43°	{ 226°
Propionsäure	$C_3H_6O_2$	— 36°	141°	Tridecylsäure	$C_{13}H_{26}O_2$	40°	{ 236°
Buttersäure { normale .	$C_4H_8O_2$	0°	163°	Myristinsäure	$C_{14}H_{28}O_2$	54°	{ 248°
Buttersäure { Iso- . . .	$C_4H_8O_2$	— 79°	154°	Pentadecylsäure	$C_{15}H_{30}O_2$	51°	{ 257°
Valeriansäure, 1. normale	$C_5H_{10}O_2$	— 58°	186°	Palmitinsäure	$C_{16}H_{32}O_2$	62°	{ 269°
2. gewöhnliche . . .	$C_5H_{10}O_2$	— 51°	175°	Margarinsäure	$C_{17}H_{34}O_2$	60°	{ 277°
3. Trimethylessigsäure	$C_5H_{10}O_2$	+ 35°	164°	Stearinsäure	$C_{18}H_{36}O_2$	69°	{ 287°
4. Aethylmethylessigs.	$C_5H_{10}O_2$	fl.	175°	Nondecylsäure	$C_{19}H_{38}O_2$	66°	{ 298°
Capronsäure	$C_6H_{12}O_2$	— 2°	205°	Arachinsäure	$C_{20}H_{40}O_2$	77°	
Heptylsäure [2]	$C_7H_{14}O_2$	— 10°	224°	Behensäure	$C_{22}H_{44}O_2$	76°	
Caprylsäure [2]	$C_8H_{16}O_2$	+ 16°	236°	Lignocerinsäure . . .	$C_{24}H_{48}O_2$	80°	
Nonylsäure [2]	$C_9H_{18}O_2$	+ 12°	254°	Cerotinsäure	$C_{27}H_{54}O_2$	78°	
Caprinsäure	$C_{10}H_{20}O_2$	+ 31°	$\frac{269°\ 1)}{\{ 202°}$	Melissinsäure	$C_{30}H_{60}O_2$ (?)	90°	

[1]) { bedeutet: S.-P. unter einem Druck von 100 mm. Von C_6 ab beziehen sich die Siedepunkte auf die normalen Verbindungen.

[2]) Man bezeichnet diese Säuren auch als Heptoxyl-, Octoxyl-, Nonoxylsäure etc.

Säurecharakter kommt nicht mehr in ihrer Reaction auf Lackmus, aber nach wie vor in ihrer Fähigkeit, mit Basen Salze zu bilden, zum Ausdruck. In Alkohol und namentlich Aether bleiben sie leicht löslich.

Schmelzpunkts- und Siedepunktsgesetzmässigkeiten s. S. 36 u. 33. Das specifische Gewicht der flüssigen Säuren ist anfangs > 1, von C_3 ab < 1, und nimmt andauernd bis etwa 0,8 ab, indem der Paraffincharakter des Kohlenwasserstoffradicals überwiegend wird.

Vorkommen. Manche Säuren dieser Reihe kommen in der Natur in freier Form vor, häufiger aber als Ester, und zwar a) als Ester einwerthiger Alkohole, *Wachsarten*; b) als Ester des Glycerins, *Glyceride*, in den meisten pflanzlichen und thierischen Fetten und Oelen. Weiteres siehe S. 172.

Bildung. 1. Durch *Oxydation* der primären Alkohole, $C_nH_{2n+1}.OH$, oder der daraus zunächst entstehenden Aldehyde, $C_nH_{2n}O$.

1a. Auch aus vielen anderen Verbindungen durch (mit Kohlenstoffabspaltung verbundene) Oxydation, so aus den Ketonen, secundären und tertiären Alkoholen, den höheren Homologen der gleichen Reihe etc.

2. Aus den *Halogenverbindungen*, $C_nH_{2n-1}X_3$, welche die Atomgruppe $-CX_3$ enthalten, sind einige Säuren dargestellt worden, z. B.:

$$HCCl_3 + 4KOH = H.CO_2K + 3KCl + 2H_2O.$$

Man könnte bei dieser Reaction einen Austausch der drei Chloratome gegen drei Hydroxyle erwarten unter Bildung der intermediären Verbindungen $H.C{\equiv}(OH)_3$ resp. $R{-}C(OH)_3$. Solche sind jedoch conform den schon bei den Aldehyden und Ketonen beobachteten Gesetzmässigkeiten nicht existenzfähig, sondern gehen unter Wasserabspaltung in die Säuren über:

$$R{-}C(OH)_3 = R{-}CO.OH + H_2O.$$

Indessen sind Derivate solcher Verbindungen, welche man als dreiwerthige Alkohole betrachten könnte, und als „Orthosäuren" bezeichnet, bekannt, z. B. der aus Chloroform und Natriumäthylat dargestellte Orthoameisensäureäthylester, $HC(OC_2H_5)_3$, eine neutrale, aromatisch riechende, in Wasser unlösliche, bei 146° siedende Flüssigkeit.

3. Aus den *Cyanverbindungen der Alkoholradicale*, $C_nH_{2n+1}.CN$.

Die aus den Jodiden der Alkoholradicale durch Erhitzen mit Cyankalium dargestellten Cyanide (Nitrile) werden durch

Verseifung in die fetten Säuren und Ammoniak übergeführt, z. B.:

$$CH_3.CN + 2H_2O = CH_3.CO_2H + NH_3.$$

Die Verseifung erfolgt durch Erwärmen mit Kalihydrat, oder Salzsäure, oder z. B. mit einer 66- bis 85-procentigen Schwefelsäure.

Die Blausäure liefert so Ameisensäure, neben Ammoniak; sie kann daher als das Nitril der ersteren betrachtet werden. Intermediär werden Säureamide gebildet (s. S. 117 und 189).

Auf die Wichtigkeit dieser Reaction, durch welche man von einem Alkohol C_n zu der Säure C_{n+1} gelangt, ist bereits früher hingewiesen worden (S. 117). Da man die Säuren, wenn auch nur umständlich, durch Reduction in die entsprechenden Alkohole überführen kann, so ist schrittweise ein synthetischer Aufbau der kohlenstoffreicheren Alkohole aus kohlenstoffärmeren möglich, welcher zumal für die normalen Alkohole von Wichtigkeit ist (*Lieben* und *Rossi*). S. S. 86.

4. Man kann sich die Säuren als bestehend denken aus den Paraffinen $C_{(n-1)}H_{2(n-1)+2}$ und Kohlensäure, z. B. Essigsäure aus $CH_4 + CO_2$, die Ameisensäure aus $H_2 + CO_2$. Diese zwei Bestandtheile lassen sich indirect mit einander vereinigen. So *addirt* sich *Kohlensäure* in der Wärme an Kalium- oder Natriumalkyl (*Wanklyn*, S. 136), z. B.:

$$CH_3Na + CO_2 = CH_3.CO_2Na.$$

Die Ameisensäure entsteht in analoger Weise aus Wasserstoff und Kohlensäure unter geeigneten Bedingungen (S. 163):

$$H_2 + CO_2 = H.CO_2H;$$

die Propionsäure durch Einwirkung von flüssiger Kohlensäure auf Zinkäthyl unter Druck bei 160°.

5. Durch Ueberleiten von *Kohlenoxyd* über erhitzte Aetzalkalien oder Alkoholate, $C_nH_{2n+1}.ONa$, z. B.:

$$CH_3.ONa + CO = CH_3.CO_2Na \text{ (bei } 160^0);$$
$$HONa + CO = H.CO_2Na.$$

6. Durch Einwirkung von *Phosgen*, $COCl_2$, auf Zinkalkyl entstehen Säurechloride (S. 187), z. B.:

$$COCl_2 + znCH_3 = CH_3.CO.Cl \text{ (Acetylchlorid)} + znCl;$$

durch Zersetzung mit Wasser entstehen daraus die Säuren:

$$CH_3.CO.Cl + H_2O = CH_3.CO.OH + HCl.$$

7. Aus *wasserstoffärmeren* Säuren ($n > 2$) durch directe oder indirecte Wasserstoffzufuhr; z. B. entsteht die Propionsäure $C_3H_6O_2$, aus Acrylsäure, $C_3H_4O_2$.

Man kann diese Wasserstoffzufuhr u. a. durch Jodwasserstoff und Phosphor, oder indirect durch Addition von Bromwasserstoff und Rückwärtssubstitution bewirken. Ungesättigte Säuren geben auch beim Schmelzen mit Aetzkali hierhin gehörige Säuren; so giebt die Crotonsäure, $C_4H_6O_2$, zwei Molecüle Essigsäure, $C_2H_4O_2$.

8. Aus *Oxysäuren* durch Erhitzen mit Jodwasserstoff, z. B.:

$$\underset{\text{Milchsäure}}{C_3H_6O_3} + 2HJ = \underset{\text{Propionsäure}}{C_3H_6O_2} + J_2 + H_2O.$$

9. Aus vielen *mehrbasischen Säuren* durch partielle Abspaltung von Kohlendioxyd; z. B. aus Oxalsäure Ameisensäure (s. S. 164): $C_2O_4H_2 = CO_2 + H.CO_2H$.

10. *Acetessigestersynthesen.* Aus Essigsäure können die Homologen $R—CH_2—COOH$ und $\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\!CH—CO_2H$ dargestellt werden, indem man erstere zunächst in Acetessigester, $CH_3—CO—CH_2—COO.C_2H_5$ (s. d.), verwandelt, in diesen Alkoholradicale einführt und dann die erhaltenen Verbindungen durch concentrirtes alkoholisches Kali rückwärts spaltet. Beim Acetessigester (S. 236 ff.) ist hierauf näher einzugehen.

10a. Eine analoge Reaction beruht auf der Verwendung von *Malonsäureester* (s. S. 243).

11. Durch Electrolyse auf complicirterem Wege (B. **28**, 2429).

Trennung. Die natürlichen Fette sind fast stets Glyceride mehrerer Säuren, so dass bei der Verseifung ein Säuregemenge resultirt. Die Zerlegung solcher Gemenge wird bewirkt:

a) durch fractionirte Destillation im stark luftverdünnten Raume; b) durch fractionirte Fällung der in Alkohol gelösten Säuren mit essigsaurer Magnesia (die kohlenstoffreichere Säure wird zuerst niedergeschlagen), mit Chlorcalcium etc.; c) durch fractionirte Lösung: die trockenen Baryumsalze der Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure sind verschieden, mit wachsendem Kohlenstoffatomgehalt stark zunehmend, in Alkohol löslich; d) durch fractionirte (partielle) Sättigung und Ueberdestilliren der nicht gebundenen Säure.

Verhalten. 1. *Salze.* Als einbasische Säuren bilden die vorliegenden Säuren neutrale Salze, z. B. $(C_2H_3O_2)Na$.

Indessen giebt es auch *saure* Salze, wegen deren Existenz man geneigt sein könnte, die einbasische Natur der Säuren zu bezweifeln: die sogenannten übersauren Salze. Dieselben sind aber nur aus stark saurer Lösung krystallisirbar, zerfallen durch Wasser und verlieren die überschüssige Säure auch beim Erhitzen. Man darf daher annehmen, dass in ihnen Molecülverbindungen der neutralen Salze mit Säuren vorliegen, in welchen die Säure die Rolle von Krystallwasser spielt. Der ganze übrige chemische Charakter der Säuren beweist ihre Monobasicität.

2. Von den einbasischen Säuren, auch den substituirten, leiten sich in ganz analoger Weise wie von den einwerthigen Alkoholen ausser den Salzen weitere Derivate ab. Das typische Wasserstoffatom ist austauschbar gegen ein Alkoholradical unter Bildung eines *Esters*, oder gegen ein zweites Säureradical, wodurch ein *Anhydrid* entsteht; ferner ist das Hydroxyl ersetzbar durch ein Halogenatom, zumal Chlor; dadurch entstehen *Chloride* oder Chloranhydride der Säuren. Siehe „Säurederivate" S. 182.

Beim Austausch des Hydroxyls gegen SH entstehen *Thiosäuren* gegen NH_2 *Amide* etc. Das Chlorid der Essigsäure ist das

Acetylchlorid, $CH_3–CO.Cl$,

dasselbe regenerirt schon mit Wasser wieder die Essigsäure. Das Amid derselben ist das

Acetamid, $CH_3–CO.NH_2$,

welches auch mit Leichtigkeit die Säure zurückbildet (s. u.).

3. Durch Halogen werden die Säuren substituirt.

4. Durch Erhitzen der Alkalisalze mit Natronkalk oder häufig auch der Silbersalze für sich wird Kohlensäure abgespalten („Entcarboxylirung") und ein Paraffin gebildet (siehe S. 45, C.). Paraffine entstehen auch durch Electrolyse der Alkalisalze der Säuren (S. 46, D. 3).

5. Von Oxydationsmitteln werden die meisten Säuren nur langsam angegriffen, mit Ausnahme der Ameisensäure, welche leicht zu Kohlensäure oxydirbar ist und daher reducirend wirkt.

6. Durch Erhitzen der Kalksalze der Säuren mit ameisensaurem Kalk werden sie zu Aldehyden, durch anhaltendes Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor zu Paraffinen reducirt.

6ª. Durch trockene Destillation der Kalksalze oder Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid werden sie in die Ketone $(C_{n-1}H_{2n-1})_2CO$ übergeführt.

7. Umwandlung in die Aminbasen C_{n-1}: s. S. 190.

8. Abbau der höheren Säuren: a) mittelst der Ketone: S. 150; b) mittelst der Säureamide: S. 191.

Constitution. Aus den Bildungsweisen (zumal 3, 4 und 6), sowie dem Verhalten (s. o. 3) folgt, dass die Essigsäure und ihre höheren Homologen Alkoholradicale enthalten. Speciell die Ueberführbarkeit der Alkohole in um ein Kohlenstoffatom reichere Säuren mittelst der *Cyanide* ist hierfür beweisend. Letztere enthalten das Alkoholradical an die Cyangruppe —C≡N gebunden.

Bei der Verseifung bleibt das Alkoholradical unverändert, der dreiwerthige Stickstoff wird gegen O″ und (O H)′ ersetzt, welche an das Kohlenstoffatom der ursprünglichen Cyangruppe treten und also die Gruppe $-CO_2H$, $= -C\lessdot^{O}_{OH}$ bilden.

Mithin ist aller Sauerstoff in den Säuren an ein einziges Kohlenstoffatom in Form der Gruppe CO_2H gebunden. Diese Gruppe, **Carboxyl** genannt, ist charakteristisch für das Vorhandensein saurer Eigenschaften. *Man kann daher die einbasischen Säuren auch als Verbindungen der Alkoholradicale mit Carboxyl betrachten*, gemäss der Schreibweise:

$$C_nH_{2n+1}.CO_2H, = C_{n+1}H_{2n+2}O_2, = C_mH_{2m}O_2.$$

Die Ameisensäure ist dem entsprechend die Wasserstoffverbindung des Carboxyls, $H-CO_2H$.

Je nachdem jenes Alkoholradical primär, secundär oder tertiär ist, unterscheidet man *primäre, secundäre* und *tertiäre* Säuren.

Vom hypothetischen Kohlensäurehydrat, $CO(OH)_2$, leiten sich die einbasischen Säuren durch Austausch von Hydroxyl gegen Alkyl resp. Wasserstoff ab:

$$CO\lessdot^{C_3H_7}_{OH} = \text{Buttersäure}, \quad CO\lessdot^{H}_{OH} = \text{Ameisensäure}.$$

Sie werden auch als organische *Carbonsäuren* bezeichnet. Man kann sie aus den Paraffinen durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen Carboxyl ableiten. So ist die Essigsäure Methancarbonsäure etc.

Es steht ausser Zweifel, dass es gerade das Wasserstoffatom der Carboxylgruppe (das „*typische*“ Wasserstoffatom) ist, welches bei der Salzbildung gegen Metall ersetzt wird, denn die vorliegenden Säuren sind alle einbasisch, mithin ist die Anzahl der im Alkoholradical vorhandenen Wasserstoffatome für den Säurecharakter gleichgültig. In den zwei- und höherbasischen Säuren hat man demgemäss zwei oder mehr Carboxyle anzunehmen.

Vergleicht man die Zusammensetzung der primären Alkohole, $R-CH_2.OH$, mit jener der zugehörigen Säuren, $R-CO.OH$ (R = Alkyl oder H), so erscheinen letztere von ersteren durch Austausch der zwei Wasserstoffatome des Carbinols gegen ein Sauerstoffatom abgeleitet. Der Charakter der Ausgangssubstanz wird also durch den Eintritt des electronegativen (acidificirenden) Sauerstoffs völlig verändert.

Es sei daran erinnert, dass *aus der Constitution der Säuren die Constitution der Aldehyde und Ketone, der primären und secundären Alkohole, des Glycols, Aethylens, Aethylenbromids abgeleitet wird.*

Die **rationellen Formeln** der vorliegenden Säuren kann man in verschiedener Weise schreiben, je nachdem, welche Umsetzung man verdeutlichen will. Vergl. S. 26.

Die ausser dem Hydroxyl vorhandene Gruppe C_2H_3O oder $CH_3.CO$, das Acetyl (Aethanoyl), welche den meisten Essigsäurederivaten gemeinsam und wie ein Element durch Austausch in andere Verbindungen einführbar ist, ist das *Radical* der Essigsäure (s. S. 29).

Analog setzen sich die Radicale der Homologen zusammen, z. B. H.CO, Formyl (Methanoyl); C_3H_5O, Propionyl; C_4H_7O, Butyryl etc. Man bezeichnet diese Säureradicale oft mit dem Collectivnamen „*Acyle*“ (*Liebermann*).

Die Aldehyde können als Wasserstoffverbindungen der Säureradicale, die Ketone als Verbindungen derselben mit Alkoholradicalen aufgefasst werden:

$(CH_3.CO)H$, Aldehyd; $(CH_3.CO).CH_3$, Aceton.

Der „*o. N.*“ (S. 27) der Fettsäuren wird durch Anhang des Wortes „*säure*“ an den Namen des Paraffines mit gleicher Kohlenstoffanzahl gebildet, wobei also das „C“ der Carboxylgruppe mitzurechnen ist.

Isomerien. Die Säuren der Essigsäurereihe weisen dieselben Isomeriefälle auf, wie die Alkohole, deren Molecül ein Kohlenstoffatom weniger enthält, denn sie entstehen aus diesen mittelst der Cyanide. So existiren also: eine Propionsäure; zwei Buttersäuren, entsprechend den zwei Propylalkoholen; vier Valeriansäuren, analog den vier Butylalkoholen u. s. f. Für $C_{10}H_{20}O_2$ sind schon 211 Isomere denkbar. Unter allen solchen Isomeren ist stets nur eines eine normale Säure.

Andererseits ist die Anzahl isomerer Säuren mit n Kohlenstoffatomen gleich derjenigen der isomeren primären Alkohole von gleicher Kohlenstoffatomzahl.

Ameisensäure (Methansäure), *Acidum formicicum*, CH_2O_2, (*Samuel Fischer* und *John Ray* 1670; *Marggraf*). *Vorkommen*: frei in den Ameisen, zumal Formica rufa, in den Processionsraupen (Bombyx processionea), den Borsten der Brennnesseln, den Früchten des Seifenbaumes (Sapindus saponaria), in den Tamarinden und Fichtennadeln; in kleiner Menge in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten, im Schweisse, im Urin, im Fleischsaft.

Bildung. Aus Cyanwasserstoff, Chloroform, Methylalkohol etc., s. allgemeine Bildungsweisen.

Die Vereinigung von Wasserstoff und Kohlensäure (s. S. 159) vollzieht sich, wenn man deren Gemenge dem Einfluss der dunklen elec-

trischen Entladung aussetzt, oder feuchte Kohlensäure auf Kalium wirken lässt (*Kolbe* und *Schmidt* 1861), oder Alkalibicarbonate etc. mit Natriumamalgam behandelt (B. 28, R. 458).

Ameisensäure entsteht ferner bei der trockenen Destillation oder bei der Oxydation verschiedener organischer Substanzen, z. B. Stärke (*Scheele*); auch bei deren Zersetzung durch concentrirte Schwefelsäure (Zucker).

Darstellung. 1. Kohlenoxyd wird von Natronkalk bei 210° unter Bildung von ameisensaurem Natron absorbirt (*Merz*).

2. Durch Erhitzen von Oxalsäure entsteht in kleiner Menge (neben Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und Wasser) Ameisensäure, desgleichen durch Einwirkung directen Sonnenlichtes auf ihre mit Uranoxyd versetzte wässerige Lösung:

$$C_2H_2O_4 = CO_2 + CH_2O_2.$$

Besonders beim Erhitzen von Oxalsäure mit Glycerin auf 100 bis 110° (*Berthelot*, *Lorin*) tritt dieser Zerfall in Kohlensäure und Ameisensäure ein, welche letztere sich mit dem Glycerin zu einem Ester, Monoformin (s. S. 209), vereinigt:

$$C_3H_5(OH)_3 + H.CO.OH = C_3H_5\begin{matrix}(OH)_2\\(O.HCO)\end{matrix} + H_2O.$$

Glycerin — Monoformin

Dieses Monoformin wird alsdann entweder durch Kochen mit viel Wasser oder durch Zugabe neuer Oxalsäure (durch deren Krystallwasser) verseift, wobei sich in letzterem Falle unter Kohlensäureabspaltung neue Mengen Monoformin bilden, welche durch weiteren Oxalsäurezusatz wieder verseift werden u. s. f. So kann eine sehr geringe Menge Glycerin beträchtliche Mengen Oxalsäure in Ameisensäure überführen (B. 15, 928).

Die wasserfreie Säure entsteht durch Zersetzung ihres Blei- oder Kupfersalzes mit trockenem Schwefelwasserstoff.

Eigenschaften. Farblose, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit, in der Kälte fest. Schmelzpunkt + 9°, Siedepunkt 99°, spec. Gew. 1,22. Riecht durchdringend sauer und stechend nach Ameisen; wirkt stark ätzend und verursacht auf weicheren Hautstellen schmerzhafte Geschwüre. Stärker als Essigsäure. Kräftiges Antisepticum. Zerfällt beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure glatt in reines Kohlenoxyd und Wasser:

$$CH_2O_2 = CO + H_2O.$$

Die Ameisensäure wirkt stark reducirend:

$$HCO.OH = CO_2 + H_2.$$

Dem entsprechend zerfällt sie beim Erhitzen auf 160° oder in Berührung mit Rhodium in Kohlensäure und Wasserstoff.

Man kann diese Reductionsfähigkeit, durch welche die Ameisensäure sich von allen höheren Homologen unterscheidet, erklären durch ihre nahe Beziehung zur Kohlensäure, und auch zurückführen auf einen Aldehydcharakter, welcher aus der Constitutionsformel (H—O—CHO) herausgelesen werden kann.

Salze. Das **Kalium-, Natrium-** und **Ammoniumsalz** bilden Krystalle, die an der Luft zerfliessen. Erstere gehen bei stärkerem Erhitzen unter Wasserstoffentwickelung in oxalsaure Salze über. Das Ammoniaksalz zersetzt sich beim Erhitzen auf 180° in Formamid und Wasser:

$$HCO_2.NH_4 = H.CO.NH_2 + H_2O.$$

Bleisalz, $Pb(HCO_2)_2$: glänzende, schwer lösliche Nadeln.

Kupfersalz, $Cu(HCO_2)_2 + 4H_2O$, blaue, monokline Krystalle.

Das **Silbersalz** bildet weisse Krystalle; seine Lösung scheidet beim Erwärmen Silber aus. Desgleichen erleidet eine Silbernitratlösung beim Erwärmen mit Ameisensäure Reduction.

Quecksilbersalze. Das leicht lösliche Oxydsalz verwandelt sich bei schwachem Erwärmen der Lösung zunächst in das schwer lösliche Oxydulsalz (weisse Blättchen), dann in Quecksilber (charakteristische Reaction).

Quecksilberchlorid wird in wässeriger Lösung durch Ameisensäure zu Quecksilberchlorür reducirt.

Essigsäure (Aethansäure), *Acidum aceticum*, $C_2H_4O_2$.

In verdünnter Form, als roher Weinessig, schon den Alten bekannt. In concentrirtem Zustande von *Stahl* (gegen 1700) dargestellt. Als Holzessig erwähnt von *Glauber* (1648). Zusammensetzung ermittelt von *Berzelius* 1814.

Vorkommen. Salze der Essigsäure finden sich in einigen Pflanzensäften, namentlich von Bäumen, und im Schweiss, in der Milz, den Muskeln und Excrementen von Thieren. Ester der Essigsäure kommen gleichfalls vor, z. B. im Crotonöl das Triacetin (S. 209; s. a. S. 172).

Bildung (s. S. 158 ff.). Tritt als Endproduct bei der Oxydation sehr vieler Verbindungen, auch beim Erhitzen derselben mit Alkalien auf.

Historisch interessant ist die folgende Synthese. Das Perchloräthylen, C_2Cl_4, welches man aus Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4, resp. aus Schwefelkohlenstoff und Chlor darstellt, giebt mit Chlor im Sonnen-

licht bei Gegenwart von Wasser Trichloressigsäure, welche offenbar aus zunächst gebildetem Perchloräthan entsteht (*Kolbe* 1843):

$$CCl_3—CCl_3 + 2H_2O = CCl_3—CO_2H + 3HCl.$$

Letztere Säure geht durch nascirenden Wasserstoff in Essigsäure über (*Melsens*).

Darstellung. 1. *Aus Alkohol.* Der Alkohol geht in verdünnter (bis 15-procentiger) wässeriger Lösung an der Luft unter Vermittelung der „Essigmutter", eines Häutchens, das aus mikroskopischen Organismen, hauptsächlich *Bacterium aceti*, besteht, langsam in Essigsäure über. Diese sog. „Essiggährung" tritt ein beim Sauerwerden des Bieres oder Weines, unter Entstehen von Bieressig oder Weinessig.

Der *Essig* ist eine wässerige, meist nur 3- bis 5-procentige Lösung von Essigsäure, welche kleine Mengen Alkohol, höhere Säuren, wie Weinsäure, Bernsteinsäure, und Aethylester der Säuren, etwas Eiweissstoffe etc. enthält. — *Darstellung*: nach dem älteren Verfahren (Frankreich) durch Lagern in halb gefüllten, eichenen Holzfässern, oder nach dem neueren Verfahren der Schnellessigfabrikation (*Schützenbach*).

2. *Aus Holz.* Die trockene Destillation des Holzes (s. S. 88), in gusseisernen Retorten vorgenommen, liefert Gase, z. B. Wasserstoff 15 Proc., Methan 11 Proc., Kohlensäure 26 Proc., Kohlenoxyd 41 Proc., complicirtere Kohlenwasserstoffe 7 Proc., ferner den „Holzessig", welcher ausser Essigsäure Methylalkohol, Aceton, Homologe der Essigsäure und brenzliche, stark riechende Producte (Empyreuma) enthält, endlich den Holztheer, welcher der Carbolsäure verwandte Producte einschliesst.

Man verarbeitet den Holzessig auf Essigsäure durch Ueberführung in das Natrium- oder Calciumsalz, welche durch Erhitzen (ersteres bis zum Schmelzen, letzteres bis auf 200°) von Nebenproducten befreit und dann mit Schwefelsäure destillirt werden.

Eigenschaften. Die Essigsäure ist eine stark saure, durchdringend essigsauer riechende Flüssigkeit, welche in der Kälte erstarrt zu bei 17° schmelzenden, grossen Krystallblättern, dem Eisessig. Siedepunkt 118°, Specif. Gew. (15°) 1,055. Der Dampf brennt mit blauer Flamme. Beim Mischen mit Wasser tritt Contraction und Steigen des specifischen Gewichtes ein, dessen Maximum dem Hydrat, $CH_3.CO_2H + H_2O = CH_3.C(OH)_3$ (Orthoessigsäure), mit einem Gehalt von 77 Proc. Säure und dem Specif. Gew. 1,075 bei 15,5° entspricht; das specifische Gewicht nimmt alsdann bei zunehmender Verdünnung wieder ab,

so dass eine 50-procentige Säure ungefähr das specifische Gewicht der 100-procentigen Säure hat. Den Gehalt einer verdünnten Säure bestimmt man unter Berücksichtigung dieses Umstandes durch Aräometer, oder durch Titration. Die Dampfdichte ist in der Nähe des Siedepunktes viel höher, als die Theorie verlangt, über 250° aber normal. Die Säure ist hygroskopisch und beständig gegen Chromsäure und kaltes Kaliumpermanganat. Sie löst viele organische Verbindungen, auch Phosphor und Schwefel. Sie ist ätzend und erzeugt auf zarten Hautstellen schmerzhafte Wunden.

Uebergang in Methan und Aethan: S. 47.

Salze. Die Salze der Essigsäure sind in Wasser löslich.

Kaliumacetat, $(C_2H_3O_2)K$, weisse Blätter, zerfliesslich.

Uebersaures Salz, $(C_2H_3O_2)K + C_2H_4O_2$, krystallisirt aus Eisessig in perlmutterglänzenden Blättchen. Auch ein Salz $(C_2H_3O_2)K + 2\,C_2H_4O_2$ existirt.

Natriumacetat, $(C_2H_3O_2)Na + 3\,H_2O$, klare, leicht lösliche, rhombische Prismen (terra foliata tartari crystallisabilis).

Ammoniumacetat, $(C_2H_3O_2)NH_4$, ist dem Kaliumsalz ähnlich. Schweisstreibendes Arzneimittel (Liquor ammonii acetici). Seine Lösung verliert beim Eindampfen Ammoniak. Es giebt beim Destilliren Acetamid (s. d.).

Eisenoxydulacetat, $Fe_2(C_2H_3O_2)_4$, findet als „Eisenbeize" in der Färberei grosse Verwendung (s. Aluminiumsalz). Das in derselben gleichfalls benutzte normale

Eisenoxydacetat, $Fe_2(C_2H_3O_2)_6$, entsteht beim Mischen von löslichem Eisenoxydsalz mit essigsaurem Natron. Seine Lösung ist tief braunroth; aus derselben wird beim Erhitzen mit viel Wasser ein basisches Salz gefällt:

$$Fe_2(C_2H_3O_2)_6 + 4\,H_2O = Fe_2\begin{matrix}(OH)_4\\(C_2H_3O_2)_2\end{matrix} + 4\,C_2H_4O_2.$$

Es ist officinell als Liquor ferri acetici.

Das neutrale **Aluminiumacetat,** nur in Lösung bekannt, wird als „Rothbeize" in der Kattundruckerei und Färberei in grosser Menge verbraucht. Seine Verwendung beruht auf seiner leichten Zersetzbarkeit durch Wasser (z. B. beim Dämpfen) und der Verwandtschaft der restirenden Aluminiumverbindung zu den Farbstoffen. In kleinen Mengen als Adstringens gegen Ruhr etc. benützt.

Bleisalze. 1) Neutrales Bleiacetat, Bleizucker, $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$, wird aus Bleiglätte und Essigsäure dargestellt und bildet farblose, glänzende, vierseitige Prismen; giftig, von widerlich süssem Geschmack. Verbindet sich mit weiterem Bleioxyd zu

2) basischen, alkalisch reagirenden Salzen, Bleiessig. Das einfachste basische Salz hat die Zusammensetzung:

$Pb{<}^{OH}_{(C_2H_3O_2)}$; ferner existirt: $Pb{<}^{OH}_{Pb{<}^{O}_{(C_2H_3O_2)}}$ etc.

Auf zwei Molecüle Essigsäure können bis zu fünf Molecüle Bleioxyd gebunden werden. Verwendung zu *Goulard*'schem Wundwasser, in der Technik zur Bleiweissfabrikation u. s. f.

Kupferacetat, $Cu(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$, dunkelgrüne, leicht lösliche Krystalle, bildet basische Salze (Grünspan). Giebt mit arsenigsaurem Kupfer Doppelsalze, z. B. das Schweinfurter Grün.

Silberacetat, $Ag(C_2H_3O_2)$, ist ein sehr charakteristisches Salz der Essigsäure. Glänzende Nadeln.

Nachweis der Essigsäure: 1) Erwärmt man ein Acetat mit Alkohol und Schwefelsäure, so entsteht der angenehm riechende Essigäther; 2) durch das Silbersalz; 3) durch das Auftreten des Kakodylgeruches beim Erhitzen des Natriumsalzes mit arseniger Säure.

Propionsäure, $C_3H_6O_2$, $= CH_3{-}CH_2{-}CO_2H$ (*Gottlieb* 1844).

Bildung aus Acrylsäure und aus Milchsäure (s. S. 159 u. 160); aus milchsaurem Kalk auch durch Schizomycetengährung (*Fitz*).

Darstellung durch Verseifung von Aethylcyanid (1847; s. S. 117 und 159).

Die Propionsäure ist eine der Essigsäure ähnliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 141°. Sie wird aus der wässerigen Lösung durch Chlorcalcium als Oel abgeschieden, daher der Name (πρῶτος, der erste, und πίων, fett: erste ölförmige Säure).

Buttersäuren, $C_4H_8O_2$.

1) **Normale Buttersäure** (Butansäure), *Gährungsbuttersäure*, *Propylcarbonsäure*, $CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CO_2H$.

Vorkommen. Frei im Schweiss, in der Fleischflüssigkeit, im Dickdarminhalt und den festen Excrementen; als Hexylester im Oel der Früchte von Heracleum giganteum, als Octylester in Pastinaca sativa, als Glycerinester (2 Proc.) in der Butter (*Chevreul* 1822).

Bildung (siehe auch allgemeine Bildungsweisen). Entsteht bei der Fäulniss feuchten Fibrins; des Käses (ist daher im Limburger Käse enthalten); bei einer Schizomycetengährung des Glycerins und von Kohlenhydraten (*Pelouze* und *Gélis*; *Fitz*; s. u.). Ferner bei der Oxydation von Albuminaten mit Chromsäure, von Fetten mit Salpetersäure, von Coniin etc.; auch bei der trockenen Destillation des Holzes.

Darstellung durch die „Buttersäuregährung" von Zucker oder Stärke, veranlasst durch Spaltpilze (z. B. *Bacillus butyricus*), bei Gegenwart von Calciumcarbonat oder Zinkoxyd, welche die sich bildende freie Säure binden.

Wird die Gährung durch unreines Aussaatmaterial, faulen Käse etc., eingeleitet, so entsteht durch andere Mikroorganismen meist zunächst Milchsäure, welche dann erst durch die *Buttersäurebacillen* in Buttersäure übergeführt wird.

Dicke Flüssigkeit von unangenehm ranzigem, bei Gegenwart von Ammoniak schweissartigem Geruch, mit Wasser mischbar und aus der wässerigen Lösung aussalzbar. Siedepunkt 163°. Schwierig oxydirbar.

Das **Calciumsalz**, $Ca(C_4H_7O_2)_2 + H_2O$, bildet glänzende Blättchen und ist in der Hitze schwerer in Wasser löslich, als in der Kälte (charakteristisch). Bei längerem Erhitzen der gesättigten Lösung verwandelt es sich in das Calciumsalz der Isobuttersäure.

Das **Silbersalz**, $Ag(C_4H_7O_2)$, glänzende Blättchen, ist in Wasser schwer löslich.

2) **Isobuttersäure** (2-Methylpropansäure), *Dimethylessigsäure*, $(CH_3)_2{=}CH{-}CO_2H$. Ist in freiem Zustande im Johannisbrot (*Redtenbacher*), in der Wurzel von Arnica montana, als Ester in Pastinaca sativa und im Römisch-Kamillenöl enthalten. Gewinnung aus Isopropylcyanid (*Erlenmeyer*), durch Oxydation des Isobutylalkohols, durch Acetessigestersynthese (s. d.) etc.

Sie ist der Gährungsbuttersäure sehr ähnlich, löst sich aber schwerer in Wasser (1 : 5) und siedet um 9° niedriger (154°). Im Gegensatz zu dieser ist sie durch Chromsäuremischung leicht oxydirbar zu Aceton resp. Essigsäure und Kohlensäure.

Die Existenz der Isobuttersäure wurde von *Kolbe* theoretisch vorausgesehen (1864). Das **Calciumsalz**, $Ca(C_4H_7O_2)_2$, ist, entgegengesetzt seinem Isomeren, in heissem Wasser leichter löslich als in kaltem.

Valeriansäuren, $C_5H_{10}O_2$.

Alle vier theoretisch möglichen Modificationen existiren.

1) **Normale Valeriansäure** (Pentansäure), $CH_3—(CH_2)_3—CO_2H$, *Propylessigsäure*, aus Normalbutylcyanid (*Lieben* und *Rossi* 1871). Siedepunkt 186°. Am besten darstellbar aus Propylmalonsäure (siehe Malonsäuresynthesen), durch Abspaltung von Kohlensäure (B. 21, R. 649). In Wasser schwer löslich (1 : 27).

2) **Isovaleriansäure** (Methyl-3-butansäure), *gewöhnliche Valeriansäure*, *Isopropylessigsäure*, $(CH_3)_2=CH—CH_2—CO_2H$, entsteht aus Isobutylcyanid. Sie findet sich in freiem Zustande und in Form von Estern im Thierreiche und in vielen Pflanzen, zumal (frei) in den Wurzeln von Valeriana officinalis und Angelica archangelica, aus denen sie durch Auskochen mit Soda gewonnen wird; ferner z. B. in Delphinthran (*Chevreul* 1817), in den Beeren von Viburnum opulus, im Fussschweiss etc. Die natürliche Säure enthält meist auch active Valeriansäure (s. u.) und ist daher optisch activ. Die Oxydation des Gährungsamylalkohols durch Chromsäuremischung führt zu einem ähnlichen Gemenge. In reinem Zustande ist sie optisch inactiv und siedet bei 175°; sie riecht unangenehm stechend, sauer und nach altem Käse; wirkt ätzend. Findet in der Medicin Verwendung.

3) **Aethylmethylessigsäure** (Methyl-2-butansäure), *active Valeriansäure*, $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}>CH—CO_2H$. Findet sich in der Natur (s. o.) und entsteht aus dem linksdrehenden Amylalkohol durch Oxydation; sie ist alsdann rechtsdrehend, während sie, synthetisch, z. B. nach der Acetessigesterreaction dargestellt, optisch inactiv ist. Die inactive Säure ist mittelst des Brucinsalzes in die beiden activen Componenten zerlegbar. S.-P. 175°.

4) **Trimethylessigsäure**, *Pivalinsäure*, $(CH_3)_3\equiv C—CO_2H$. Darstellbar aus tertiärem Butylcyanid (*Butlerow* 1873). Bei gewöhnlicher Temperatur fest (Sm.-P. 35°, S.-P. 164°). Riecht ähnlich der Essigsäure.

Hexylsäuren, $C_6H_{12}O_2$.

Von Hexylsäuren sind theoretisch acht Isomere denkbar, und bereits sieben bekannt. Unter ihnen ist die wichtigste die

Normale Capronsäure, $CH_3—(CH_2)_4—CO_2H$ (*Chevreul* 1822), welche sich im Cocosnussöl, Limburger Käse, als Glycerinester in der Ziegenbutter findet, und bei der Buttersäuregährung des Zuckers, wie bei der Oxydation von Eiweisskörpern, höheren Fettsäuren etc., ferner bei indirecter Reduction von Zuckerarten entsteht. Riecht sehr unangenehm und anhaftend nach Schweiss und ranziger Butter. Siedepunkt 205°.

Höhere Fettsäuren

Die in der Natur vorkommenden höheren Säuren sind normale Säuren und besitzen meist eine *paare* Kohlenstoffatomzahl. Wie bereits S. 158 besprochen, sind sie meist entweder an einwerthige Alkohole oder an den dreiwerthigen Alkohol Glycerin gebunden, und bilden so die Wachsarten einerseits, die Fette und Oele andererseits (s. u.). Man gewinnt sie daraus durch Verseifung, z. B. Kochen mit alkoholischem Kali:

$$\underset{\text{Palmitinsäure-melissylester}}{C_{30}H_{61}(O.C_{16}H_{31}O)} + H_2O = \underset{\text{Melissylalkohol}}{C_{30}H_{62}O} + \underset{\text{Palmitinsäure}}{C_{16}H_{32}O_2};$$

$$\underset{\text{Stearinsäure-glycerinester}}{C_3H_5(O.C_{18}H_{35}O)_3} + 3H_2O = \underset{\text{Glycerin}}{C_3H_5(OH)_3} + 3\,\underset{\text{Stearinsäure}}{C_{18}H_{36}O_2}.$$

Die höheren Säuren mit unpaarer Kohlenstoffatomzahl, C_{11}, C_{13}, C_{15} und C_{17}, sind synthetisch aus den um ein Atom Kohlenstoff reicheren Säuren durch Ueberführung in die Ketone $C_{n-1}H_{2n-1}.CO.CH_3$ und Oxydation der letzteren dargestellt worden (*Krafft*). S. Seite 154.

Heptylsäure, $C_7H_{14}O_2$. Die normale Säure, *Oenanthylsäure* (Heptansäure), entsteht durch Oxydation ihres Aldehyds, des Oenanthols (S. 139) sowie des Ricinusöls. Sie besitzt schwachen Fettgeruch.

N.-Caprylsäure, $C_8H_{16}O_2$, findet sich als Glycerinester in der Ziegen- und Kuhbutter, dem Cocosnussöl etc. Unter $+16^0$ fest.

N.-Nonylsäure, *Pelargonsäure*, findet sich in Pelargonium roseum. Sie ist aus Normal-Octylalkohol mittelst der Nitrilreaction, ferner durch Oxydation der Oelsäure und des Rautenöls (S. 153) darstellbar.

Caprinsäure, $C_{10}H_{20}O_2$, findet sich in der Ziegenbutter und dem Cocosnussöl; ist auch synthetisch darstellbar. Fest, Sm.-P. 31^0.

Undecylsäure erhält man durch Reduction der Undecylensäure, $C_{11}H_{20}O_2$, welche aus Ricinusöl durch Destillation im Vacuum dargestellt wird.

Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$. Im Lorbeeröl, als Glycerinester, Nadeln.

Myristinsäure, $C_{14}H_{28}O_2$. In der Muscatbutter (von Myristica moschata); in der Rindergalle.

Palmitinsäure (Hexadecansäure), $C_{16}H_{32}O_2$. Vorkommen: s. f. S. „Palmitin“. Sie ist am vortheilhaftesten aus dem japanischen Pflanzenwachs oder dem Palmöl (Gemisch von Palmitin und Oleïn) zu gewinnen, und entsteht auch durch Schmelzen von Oelsäure oder von Cetylalkohol mit Kalihydrat. Sm.-P. 60^0.

Margarinsäure, $C_{17}H_{34}O_2$, glaubte man früher in den Fetten aufgefunden zu haben. Man hatte aber ein Gemisch der Säuren C_{16} und C_{18} unter Händen (s. S. 36). Die wirkliche Margarinsäure ist synthetisch, z. B. aus Cetylcyanid, $C_{16}H_{33}.CN$, gewonnen worden.

Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$. Vorkommen: s. u. „Stearin". Sie entsteht u. a. durch Hydriren der Oelsäure und wird aus der Shea-Butter oder aus Hammeltalg dargestellt. Sm.-P. 69°.

Mit flüssiger Stearinsäure getränkter Gyps bildet die sog. Elfenbeinmasse.

Arachinsäure, $C_{20}H_{40}O_2$. Im Erdnussöl (v. Arachis hypogaea).

Behensäure, $C_{22}H_{44}O_2$. In den Nüssen von Moringa nux Behen.

Lignocerinsäure, $C_{24}H_{48}O_2$. Im Buchenholztheer; im Erdnussöl.

Cerotinsäure, $C_{27}H_{54}O_2$, ist frei der Hauptbestandtheil des Bienenwachses; ihr Cerylester der des chinesischen Wachses. Sie entsteht auch, wie überhaupt die hochmolecularen Säuren, aus dem zugehörigen primären Alkohol durch Schmelzen mit Kalihydrat (Oxydation).

Melissinsäure, $C_{30}H_{60}O_2$ oder $C_{31}H_{62}O_2$. Im Bienenwachs.

Fette und Oele; Wachsarten.

Die meisten thierischen und pflanzlichen *Fette* und *Oele* (Talg, Schmalz, Butter, Palmöl, Olivenöl, Robbenthran etc.) bestehen fast ausschliesslich aus einem Gemisch der Glycerinester der

Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure,

welche Ester man kurzweg mit der Endung „in" bezeichnet, also

$C_3H_5(O.C_{16}H_{31}O)_3$, **Palmitin**;
$C_3H_5(O.C_{18}H_{35}O)_3$, **Stearin**;
$C_3H_5(O.C_{18}H_{33}O)_3$, **Oleïn**.

Palmitin und Stearin sind fest, Oleïn flüssig, so dass der Aggregatzustand des Gemisches durch das Zurücktreten oder Vorwiegen des flüssigen Esters bedingt ist.

Die Erkenntniss der Constitution der Fette etc. verdankt man *Chevreul* (1811). Das „Ranzigwerden" mancher Fette besteht in einer theilweisen Verseifung, wobei riechende Fettsäuren frei werden.

Die meisten *Wachsarten* sind hingegen Ester einwerthiger Alkohole, und zwar besteht das *Bienenwachs* aus Palmitinsäuremelissylester, $C_{30}H_{61}(O.C_{16}H_{31}O)$, neben freier Cerotinsäure, das *chinesische Wachs* (von Croton Sebiferum, Talgbaum) enthält Cerotinsäurecerylester, also $C_{27}H_{55}(O.C_{27}H_{53}O)$, und das *Walrath* (Cetaceum, in der Kopfhöhle von Physeter macrocephalus) Palmitinsäurecetylester, also $C_{16}H_{33}(O.C_{16}H_{31}O)$.

Die *Trennung* der Säuren bewirkt man durch fractionirte Krystallisation, oder fractionirte Fällung mit Magnesiumacetat, oder durch

fractionirte Destillation ihrer selbst oder ihrer Aethylester im Vacuum etc. Die Oelsäure lässt sich von Palmitin- und Stearinsäure auf Grund der Löslichkeit ihres Bleisalzes in Aether trennen.

Stearinkerzen; Seifen; Pflaster.

Ein Gemisch von Palmitinsäure mit (vorwiegend) Stearinsäure bildet die *Stearinkerzen* des Handels, die gewöhnlich ausserdem, zur Vermeidung krystallinischer Structur, etwas Paraffin oder Wachs enthalten.

Die Kerzenfabrikation beruht auf der Verseifung der festen Fette, besonders des Rindstalgs und Hammeltalgs, mit Wasser und Kalk, oder mit concentrirter Schwefelsäure. Verseifung: s. a. S. 207.

Seifen sind die Alkalisalze der drei Säuren Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure, und zwar sind die festen Seifen die Natronsalze, und enthalten vorwiegend feste Säuren, die Schmierseifen hingegen sind die Kalisalze und enthalten vorzugsweise Oelsäure. Durch Kochsalz werden die Kaliseifen in die in der überschüssigen Salzlösung unlöslichen Natronseifen übergeführt („ausgekernt", „ausgesalzen"). Die Alkalisalze lösen sich in wenig Wasser klar auf, diejenigen der festen Fettsäuren dissociiren aber mit viel Wasser in freies Alkali und je nach den Bedingungen freie Fettsäure oder saures fettsaures Salz (analog überessigsaurem Kali). Die Wirkung der Seife beruht wesentlich auf der innigen Mischungsfähigkeit ihrer Lösungen mit den an sich unlöslichen Fetten (Emulsionirung). Die Calcium-, Baryum- und Magnesium-Salze sind in Wasser unlöslich, aber aus Alkohol zum Theil krystallisirbar. Die Bleisalze werden durch Kochen der Fette mit Bleioxyd und Wasser erhalten und bilden die sogenannten Pflaster (Bleipflaster).

B. Ungesättigte Säuren, $C_nH_{2n-2}O_2$.

	Sm.-P.	S.-P.		Sm.-P.	S.-P.
Acrylsäure, $C_3H_4O_2$ . .	7°	140°	Angelicasäure } $C_5H_8O_2$.	45°	185°
			Tiglinsäure }	65°	198°
Crotonsäuren, $C_4H_6O_2$ 1a	72°	182°	Brenzterebinsäure, $C_6H_{10}O_2$		
1b	fl.	172°			
2	16°	160°	Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$ . . .	14°	

Diese Säuren heissen auch Säuren der Oelsäurereihe. Sie sind den Säuren der gesättigten Reihe, abgesehen von zum Theil namhaften Schmelzpunktsdifferenzen, physicalisch sehr ähnlich und zeigen auch als Säuren vollkommen analoges Verhalten wie

jene, unterscheiden sich aber von ihnen charakteristisch durch ihre *Additionsfähigkeit*, indem sie durch Aufnahme von 2 At. Wasserstoff (mittelst Erhitzen mit Jodwasserstoff) oder durch Verbindung mit 1 Mol. Halogenwasserstoff oder Halogen in jene Säuren resp. Substitutionsproducte derselben übergehen. Z. B. wird aus der Oelsäure, $C_{18}H_{34}O_2$, Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$, oder durch Brom Dibromstearinsäure, $C_{18}H_{34}Br_2O_2$, gebildet.

Ein weiterer Unterschied liegt in ihrer leichten Oxydirbarkeit.

Sie charakterisiren sich hierdurch als Derivate der ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, aus welchen man sie entstanden denken kann durch Ersatz eines Wasserstoffatoms gegen Carboxyl. Man kann sie daher auch *Olefincarbonsäuren* nennen.

Bei Addition von Halogenwasserstoff tritt das Halogen nicht regelmässig an dasjenige Kohlenstoffatom, welches am wenigsten Wasserstoff gebunden hat.

Bildungsweisen. 1) Durch *Oxydation* der zugehörigen ungesättigten Alkohole oder Aldehyde; so die Acrylsäure aus Allylalkohol oder Acroleïn.

2) Aus ungesättigten Alkoholen, resp. deren Jodiden, durch Ueberführung in die *Cyanide* und Verseifung derselben, z. B. Crotonsäure aus Allyljodid (s. S. 175).

Beide Bildungsweisen sind analog solchen gesättigter Säuren.

3) Aus den Monohalogensubstitutionsproducten der gesättigten Fettsäuren durch Erwärmen mit alkoholischem Kali, zuweilen durch blosses Erhitzen mit Wasser.

Diese Reaction ist analog der Bildung der Olefine aus Halogenalkyl; sie tritt ein bei denjenigen substituirten Säuren, welche das Halogen in β-Stellung zum Carboxyl enthalten (siehe S. 178 ff.).

3a) Aus ihren Chlor- etc. -substitutionsproducten durch Rückwärtssubstitution, wie Aethan aus Chloräthyl.

4) Aus Säuren der Milchsäurereihe durch Abspaltung von Wasser, z. B.:

$$\underset{\text{Aethylenmilchsäure}}{CH_2(OH)—CH_2—COOH} = \underset{\text{Acrylsäure}}{CH_2=CH—CO_2H} + H_2O.$$

Diese Reaction entspricht der Bildung der Olefine aus einwerthigen Alkoholen.

Constitution und Isomerien. Die Constitution der ungesättigten Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ ist durch ihre Auffassung als Olefincarbonsäuren gegeben. Es sind also so viele isomere Säuren

denkbar, als ungesättigte Alkohole von $n-1$ Kohlenstoffatomen existiren (siehe Bildungsweise 2).

Der Ort der doppelten Bindung lässt sich gewöhnlich durch Oxydation ermitteln, welche beim Schmelzen der Säuren mit Alkali, und zwar an der Stelle der doppelten Bindung eintritt (vgl. S. 57) und zu 2 Mol. einbasischer fetter Säure führt, z. B.:

$$CH_3-CH=CH-CO_2H + 2KOH + O = 2CH_3-CO_2K + H_2O.$$

Andere Oxydationsmittel spalten meist in ähnlicher Weise, aber unter weiter gehender Oxydation.

Durch vorsichtige Oxydation hingegen werden einfach die Bestandtheile des Wasserstoffsuperoxyds addirt und es entstehen Dioxysäuren von gleicher Kohlenstoffatomzahl, z. B. aus Oelsäure: Dioxystearinsäure, $C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$.

Gewisse ungesättigte Säuren erleiden bei der Kalischmelze, ja sogar schon beim Kochen mit Natronlauge eine interessante „*Umlagerung*", indem die doppelte Bindung in der Richtung gegen das Carboxyl wandert; z. B. geht Hydrosorbinsäure

$$CH_3-CH_2-CH=CH-CH_2.CO_2H$$

grösstentheils in

$$CH_3-CH_2-CH_2-CH=CH.CO_2H$$

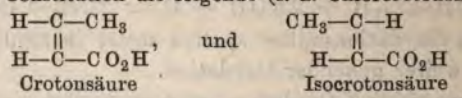
über. (Aehnliches siehe S. 64, sowie bei Hydrophtalsäuren.) Solche Vorgänge, als *Umlagerungen* bezeichnet, erklären sich durch Annahme einer Addition und Wiederabspaltung in anderer Weise von Atomgruppen oder Atomen, hier von Wasser. Vgl. *Fittig*, B. 27, 2676.

Acrylsäure (Propensäure), $C_3H_4O_2$, $= CH_2=CH-CO_2H$ (*Redtenbacher*). Darstellung aus Acroleïn durch Oxydation mit Silberoxyd, oder durch Kochen von β-Chlorpropionsäure mit Alkali (vergl. Bildungsweise 3). Sie ist der Propionsäure sehr ähnlich (Sm.-P. + 7°, S.-P. 139 bis 140°) und z. B. mit Wasser mischbar. Polymerisirbar. Durch Zink und Schwefelsäure wird sie in der Wärme zu Propionsäure reducirt, durch schmelzendes Alkali in Essigsäure und Ameisensäure gespalten.

Crotonsäuren, $C_4H_6O_2$. 1[a]) **Gewöhnliche** oder **feste Crotonsäure** (2-Butensäure), $CH_3-CH=CH-CO_2H$. Vorkommen (neben 1[b]) im rohen Holzessig. Darstellung: Aus Allyljodid mittelst des Cyanides, welches statt der zu erwartenden Formel $CH_2=CH-CH_2-CN$ die isomere $CH_3-CH=CH-CN$ besitzt, also unter „*Umlagerung*" entstanden ist. Sie ist ferner leicht darstellbar durch Erhitzen von Malonsäure (s. d.) mit Paraldehyd und Eisessig. Bildet feine, wollige Nadeln oder grosse Prismen. Schmelzpunkt 72°, Siedepunkt 184°. Riecht ähnlich der Buttersäure und ist in Wasser noch ziemlich löslich. Giebt beim Schmelzen mit Kali (2 Mol.) Essigsäure.

1b) **Isocrotonsäure**, *„flüssige" C.*, entsteht durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Chlorisocrotonsäure. Sie ist leicht flüssig (Sm.-P. 15°), siedet bei 172° und geht bei 180° in feste Crotonsäure über.

Der Isocrotonsäure wurde früher die Formel $CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CO_2H$ zugeschrieben. Indess zeigt sie chemisch fast das gleiche Verhalten wie die Crotonsäure, z. B. beim Schmelzen mit Kali, und ist mit dieser stereochemisch isomer (s. S. 24). Nach *Wislicenus* (Ann. **248**, 281) ist ihre Constitution die folgende (s. a. Chlorcrotonsäure):



Crotonsäure — Isocrotonsäure

2) **Methacrylsäure** (Methylpropensäure), $CH_2{=}C{<}^{CH_3}_{CO_2H}$, kommt im Römisch-Kamillenöl vor. Sm.-P. 15°. Riecht nach faulen Pilzen. Giebt beim Schmelzen mit Kali Propionsäure und Ameisensäure.

Von **Pentensäuren** sind vier Isomere bekannt: Penten-2-, 3- und 4-säure (B. **26**, 2081), sowie **β-Dimethylacrylsäure**, B. **27**, 1225.

Angelicasäure, $CH_3{-}CH{=}C(CH_3){-}CO_2H$, findet sich in der Angelicawurzel und neben der stereoisomeren **Tiglinsäure** im Römisch-Kamillenöl (vgl. A. **283**, 105). Sm.-P. 45°.

Brenzterebinsäure, $C_6H_{10}O_2$, $= (CH_3)_2{=}C{=}CH{-}CH_2{-}CO_2H$, entsteht bei der Destillation der Terebinsäure (s. d.).

Hydrosorbinsäure, $C_6H_{10}O_2$ (s. v. S.), entsteht durch Reduction der Sorbinsäure (S. 177), Fl., S.-P. 208°.

Untersuchungen über diese ungesättigten Säuren: *Fittig*, A. **188**; **195**; **255**, 1, 275; **283**, 47; B. **27**, 2658; *Wislicenus*, l. c.

Undecylensäure, $C_{11}H_{20}O_2$, aus Ricinusöl (s. Undecylsäure).

Die **Oelsäure**, $C_{18}H_{34}O_2$ (*Chevreul*), ist als Oleïn namentlich in den fetten Oelen (Olivenöl, Mandelöl, Fischthran) enthalten. Farbloses, in der Kälte zu weissen Nadeln erstarrendes Oel. Sm.-P. 14°. Nicht unzersetzt flüchtig. Geruch- und geschmacklos, indifferent gegen Lackmus, wird aber an der Luft rasch durch Oxydation gelb und sauer, und nimmt ranzigen Geruch an. Das Bleisalz ist in Aether löslich. Giebt bei der Reduction die (gesättigte) Stearinsäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat die Säuren $C_{16}H_{32}O_2$ und $C_2H_4O_2$. Salpetrige Säure verwandelt sie in die vermuthlich stereoisomere *Elaïdinsäure* (Sm.-P. 51°).

Die Constitution entspricht wahrscheinlich der Formel (B. **27**, 173):

$$CH_3{-}(CH_2)_7{-}CH{=}CH{-}(CH_2)_7{-}CO_2H.$$

Erucasäure, $C_{22}H_{42}O_2$, im Rüböl (Brassica campestris). Sm.-P. 33°.

Verwandt ist die zur folgenden Reihe gehörige **Linolsäure**, $C_{18}H_{32}O_2$, welche als Glycerinester in den trocknenden Oelen (Leinöl, Hanföl, Nussöl) vorkommt, und die **Ricinusölsäure** (s. d.).

C. Propiolsäurereihe, $C_nH_{2n-4}O_2$.

Die Säuren dieser Reihe enthalten wiederum zwei Atome Wasserstoff weniger als die der vorigen, und sind als Carbonsäuren der Acetylenkohlenwasserstoffe zu betrachten, z. B. Propiolsäure, $CH{\equiv}C{-}CO_2H$, als Acetylencarbonsäure. Demgemäss können sie aus den Natriumderivaten der Acetylene durch Addition von Kohlensäure entstehen (analog Bildungsweise 4 der gesättigten Säuren, S. 159).

Sie sind den vorher beschriebenen ungesättigten Säuren sehr ähnlich, aber von ihnen unterschieden durch ihre Fähigkeit, zunächst zwei, im Ganzen vier einwerthige Atome Wasserstoff oder Halogen zu addiren, sowie zum Theil mit ammoniakalischer Silber- und Kupferlösung explosive Verbindungen zu geben (s. S. 62 u. 97).

Propiolsäure (Propinsäure), *Propargylsäure*, $C_3H_2O_2$, $= CH{\equiv}C{-}CO_2H$, entspricht dem Propargylalkohol und entsteht aus Acetylendicarbonsäure (s. d.) beim Erwärmen des sauren Kalisalzes in wässeriger Lösung (B. 18, 677). Sie ist der Propionsäure physicalisch sehr ähnlich, bildet unter 6° seidenglänzende Krystalle und siedet bei 144°. In Wasser und Alkohol leicht löslich. Bräunt sich an der Luft. Giebt eine charakteristische explosive Silberverbindung.

Tetrolsäure, $C_4H_4O_2$. Aus β-Chlorcrotonsäure durch Kalilauge. Farblose Tafeln vom Schmelzpunkt 76°.

Sorbinsäure, $CH_3.CH{=}CH.CH{=}CH.CO_2H$. In unreifen Vogelbeeren. Zerfliessliche Tafeln.

Undecolsäure, $C_{11}H_{18}O_2$, **Palmitolsäure**, $C_{16}H_{28}O_2$, **Stearolsäure**, $C_{18}H_{32}O_2$, **Behenolsäure**, $C_{22}H_{40}O_2$, entstehen aus den entsprechenden ungesättigten Säuren, $C_nH_{2n-2}O_2$.

Anhang. Eine **Diacetylenmonocarbonsäure** (Pentadiinsäure), $CH{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CO_2H$, scheint zu existiren (B. 18, 681).

D. Halogensubstitutionsproducte der einbasischen Säuren.

Die gesättigten einbasischen Säuren liefern bei der Einwirkung von Chlor oder Brom Substitutionsproducte, z. B.:

	Sm.-P.	S.-P.		Sm.-P.	S.-P.
$CH_3—CO_2H$ Essigsäure	17°	118°	$CH_3—CH_2—CO_2H$ Propionsäure . . .	fl.	140°
$CH_2Cl—CO_2H$ Monochloressigsäure .	62°	186°	$CH_3—CHCl—CO_2H$ α-Chlorpropionsäure	fl.	186°
$CHCl_2—CO_2H$ Dichloressigsäure . .	fl.	191°	$CH_2Cl—CH_2—CO_2H$ β-Chlorpropionsäure	40°	
$CCl_3—CO_2H$ Trichloressigsäure . .	52°	195°	$C_2H_3Br_2—CO_2H$ Dibrompropion-säuren etc.		

Auch von den wasserstoffärmeren Säuren leiten sich solche Substitutionsproducte ab (S. 179).

Diese Verbindungen sind *nach wie vor einbasische Säuren*, welche oft mit ihrer Muttersubstanz noch grosse Aehnlichkeit haben und dieselbe an Acidität übertreffen. Da ihre Säurenatur unverändert geblieben ist, enthalten sie noch die Carboxylgruppe; das Halogen ist daher an die Stelle von Wasserstoffatomen der Kohlenwasserstoffradicale getreten. Man kann sie auch auffassen als Halogensubstitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe, in welchen ein H-atom gegen Carboxyl ersetzt ist:

$CH_3.Cl$, Chlormethyl; $CH_2Cl(CO_2H)$, Chloressigsäure.

Dieser Auffassung entsprechen auch die Bildungsweisen und Eigenschaften dieser substituirten Säuren. Während sie als Säuren ein den nicht substituirten Säuren ganz analoges Verhalten zeigen, also Salze, Ester, Chloride, Anhydride und Amide bilden können, zeigen sie dieselbe leichte Beweglichkeit, und Austauschbarkeit ihrer Halogenatome wie die Substitutionsproducte der Kohlenwasserstoffe (s. S. 68).

Isomerien und Constitution. Während jedesmal nur eine Mono-, Di- und Trihalogenessigsäure existirt, sind je zwei isomere Monohalogenpropionsäuren (siehe Tabelle) bekannt. Es erklärt sich dies leicht daraus, dass in der Propionsäure:

$$\underset{\beta}{CH_3}—\underset{\alpha}{CH_2}—CO_2H$$

die zwei α- und die drei β-Wasserstoffatome nicht gleichartig gebunden sind, indem jene an einem dem Carboxyl benachbarten

(α)-, diese an dem entfernteren (β)-Kohlenstoffatom sich befinden. Theoretisch sind daher in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen die folgenden zwei Isomeren denkbar:

$CH_3—CHX—CO_2H$ und $CH_2X—CH_2—CO_2H$.
α-Halogenpropionsäure β-Halogenpropionsäure

Diese beiden Säuren gehen durch Austausch von Halogen gegen Hydroxyl in zwei isomere Milchsäuren (s. d.) über:

$CH_3—CH(OH)—CO_2H$ und $CH_2(OH)—CH_2—CO_2H$,

und zwar die α-Säure in die gewöhnliche, die β-Säure in die sogenannte Aethylenmilchsäure.

Nun ergiebt sich die *Constitution* dieser beiden Milchsäuren aus ihren Bildungsweisen (S. 222 ff.). Hierdurch ist auch der Ort des Halogens in den substituirten Propionsäuren bestimmt.

Allgemein bezeichnet man diejenigen substituirten Säuren, welche das Halogen an das dem Carboxyl benachbarte α-Kohlenstoffatom gebunden enthalten, als α-Säuren, die anderen als β-, γ- etc. Säuren, indem man die von dem Carboxyl aus auf einander folgenden Kohlenstoffatome der Reihe nach als α, β, γ etc. bezeichnet.

Man unterscheidet daher z. B. α-, β-, γ-Chlorbuttersäure; ferner $\alpha\alpha$-, $\alpha\beta$-, $\beta\beta$-Dibrompropionsäure etc.; als Derivate der Crotonsäure die α-Chlorcrotonsäuren, $CH_3—CH=CCl—CO_2H$, und die β-Chlorcrotonsäuren, $CH_3—CCl=CH—CO_2H$, u. s. f.

Die Chlor- und Bromcrotonsäuren sind in je zwei stereoisomeren Formen bekannt (A. **248**, 281), welche sich von der Croton- und Isocrotonsäure ableiten.

Eine *gechlorte Ameisensäure*, $Cl—CO_2H$, ist nicht existenzfähig; Derivate: siehe Chlorkohlensäure.

Bildung. a) Der gesättigten substituirten Säuren:

1) Durch directe Substitution mittelst Chlor oder Brom, zweckmässig unter Zusatz von Phosphor (oder Schwefel).

Hierbei tritt das Halogen in die α-Stellung zum Carboxyl.

Die Trimethylessigsäure, $(CH_3)_3\equiv C—CO_2H$, welche kein Wasserstoffatom in α-Stellung enthält, wird daher durch Brom nicht substituirt (B. **23**, 1594).

2) Aus Oxysäuren (Glycolsäurereihe) durch Phosphorpentachlorid, Bromwasserstoff etc.

3) Durch Addition von Halogen oder Halogenwasserstoff an die ungesättigten Säuren.

b) Der ungesättigten substituirten Säuren: z. B. durch Halogenwasserstoffabspaltung aus di- oder polysubstituirten Säuren:

$$CH_3—CHCl—CHCl—CO_2H - HCl = CH_3—CCl=CH—CO_2H.$$

α-β-Dichlorbuttersäure — β-Chlorcrotonsäure

Verhalten. 1) Die α-monohalogensubstituirten Säuren tauschen das Halogen leicht gegen Hydroxyl aus (s. S. 215). Dieser Austausch tritt bei den monochlorsubstituirten Säuren schwerer als bei den analogen Brom- und Jod-Verbindungen ein, aber leichter als bei Chloralkyl, und wird durch feuchtes Silberoxyd, oft aber schon durch Kochen mit Wasser bewirkt (A. 200, 75):

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CO_2H \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} CH_2.OH \\ | \\ CO_2H \end{matrix} + HCl.$$

Monochloressigsäure — Glycolsäure

β-Halogensäuren hingegen verlieren beim Kochen mit Wasser Halogenwasserstoff und bilden ausser β-Oxysäuren (s. d.) ungesättigte Säuren und, was charakteristisch, neben Kohlensäure auch Olefine C_{n-1}. γ-Halogensäuren zerfallen unter diesen Bedingungen (auch schon mit kalter Sodalösung) in Chlorwasserstoff etc. und ein Lacton, d. i. ein Anhydrid einer γ-Oxysäure (siehe diese). *Fittig*, B. 27, 2658.

2) Beim Erhitzen der Monohalogenproducte mit Cyankalium entstehen *Cyanfettsäuren*:

$$CH_2Cl—CO_2K + KCN = CH_2\begin{matrix} CN \\ CO_2K \end{matrix} + KCl,$$

Cyanessigsaures Kali

d. h. Verbindungen, welche einerseits einwerthige Säuren, andererseits Cyanide, also Nitrile von Säuren sind und folglich durch Verseifung zweibasische Säuren (s. d.), im vorliegenden Falle Malonsäure, $CH_2\begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$, liefern.

3) Mit Natriumsulfit bilden sie *Sulfosäuren*, z. B.:

$$CH_2Cl—CO_2Na + Na.SO_3Na = CH_2\begin{matrix} SO_3Na \\ CO_2Na \end{matrix} + NaCl,$$

Sulfoessigsaures Natron

Verbindungen, welche, abgesehen von ihrem durch das Carboxyl bedingten Säurecharakter echte Sulfosäuren (wie Aethylsulfosäure) und somit im Ganzen zweibasische Säuren sind. Ihre

Sulfogruppe ist indess durch Kochen mit Alkalien gegen Hydroxyl austauschbar.

4) Mit Silbernitrit entstehen unter geeigneten Bedingungen *Nitroderivate* der Fettsäuren, daraus bei der Reduction Aminosäuren (S. 220).

4a) Auch Isonitrosoderivate der Fettsäuren, z. B. α-Isonitrosopropionsäure, $CH_3—C(N.OH)—CO_2H$, sind bekannt; sie entstehen aus Ketonsäuren (siehe diese), z. B. Brenztraubensäure, $CH_3—CO—CO_2H$, durch Hydroxylamin, und liefern bei der Reduction Aminosäuren.

Die sub 2) bis 4) erwähnten Substanzen sind als Derivate der Alkoholsäuren (s. diese) zu betrachten, wie auch die Nitroalkyle, Alkylcyanide, Alkylsulfosäuren Alkoholderivate sind.

Die *gechlorten Essigsäuren* bilden sich durch directe Substitution der Essigsäure oder besser des Acetylchlorids (wobei zunächst gechlorte Acetylchloride entstehen). Man trennt sie durch Destillation.

Die **Monochloressigsäure** (Chloräthansäure) erhält man durch Chloreinleiten in (heissen) Eisessig bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid, Schwefel oder Phosphor. Rhombische Prismen oder Tafeln, Sm.-P. 62°. Aetzt die Epidermis.

Die **Dichloressigsäure** stellt man bequemer dar durch Erwärmen von Chloralhydrat mit Cyankalium (B. **10**, 2120); die

Trichloressigsäure durch Oxydation des Chloralhydrats mit Salpetersäure. Erstere zersetzt sich mit kochendem Alkali zu Oxalsäure und Essigsäure, letztere zu Chloroform und Kohlensäure.

Rückwärtssubstitution verwandelt die Trichloressigsäure (auch die Mono- und Dichloressigsäure) wieder in Essigsäure (*Melsens* 1842).

α-Chlorpropionsäure, $CH_3—CHCl—CO_2H$. Aus Milchsäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Zersetzung des entstandenen Lactylchlorids, $CH_3—CHCl—COCl$, mit Wasser. Flüssig.

β-Chlorpropionsäure. Aus β-Chlorpropionaldehyd (aus Acroleïn und Chlorwasserstoff) durch Salpetersäure. Sm.-P. 41°.

β-Jodpropionsäure, $CH_2J—CH_2—CO_2H$, stellt man dar aus Glycerinsäure, $CH_2(OH)—CH(OH)—CO_2H$ (s. diese), durch Jodphosphor (Austausch von 2 OH gegen 2 J und von J gegen H); auch aus Acrylsäure und Jodwasserstoff. Farblose, sechsseitige Tafeln von eigenthümlichem Geruch, Schmelzpunkt 82°.

Sulfoessigsäure, $CH_2(SO_3H)—CO_2H(+ 1\frac{1}{2}H_2O)$, zerfliessliche Säulen, bildet gut krystallisirende Salze.

Cyanessigsäure, $CH_2(CN)—CO_2H$, krystallinisch, Sm.-P. 70°; in Wasser leicht löslich; liefert beim Verseifen Malonsäure (s. v. S.).

Die zwei **Cyanpropionsäuren** gehen durch Verseifung in die beiden Bernsteinsäuren über.

Chlor- und *Bromcrotonsäuren.* Bildung und Isomerien: siehe S. 179 ff. Die **β-Chlorcrotonsäure** (3-Chlor-2-Butensäure), Sm.-P. 94°, entsteht durch Addition von Chlorwasserstoff zu Tetrolsäure und muss nach *Wislicenus*, da durch Addition an die dreifache Kohlenstoffbindung nur ein Gebilde mit doppelter Bindung entstehen kann, welches die addirten Atome in plansymmetrischer Stellung enthält, die Configuration:

$$\begin{matrix} Cl-C-CH_3 \\ \| \\ H-C-CO_2H \end{matrix}$$

besitzen (wobei die β-Stellung des Chlors leicht beweisbar ist). Da durch Ersetzung des Chlors gegen Wasserstoff feste Crotonsäure entsteht, so folgt daraus die S. 176 gegebene Configuration der letzteren. Die stereoisomere **β-Chlorisocrotonsäure** entsteht durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Acetessigester und Behandeln des Products mit Wasser. Sm.-P. 59°.

VII. Säurederivate.

Uebersicht

$C_2H_5.OH$	Alkohol	$C_2H_3O.OH$	Essigsäure
$C_2H_5.ONa$	Natriumäthylat	$C_2H_3O.ONa$	Natriumacetat
$C_2H_5.O.(C_2H_5)$	Aethyläther	$C_2H_3O.O.(C_2H_5)$	Essigsäureäthylester
oder $\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!O$		$\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\!>\!O$	Essigsäureanhydrid
$C_2H_5.Cl$	Aethylchlorid	$C_2H_3O.Cl$	Acetylchlorid
$C_2H_5.SH$	Mercaptan	$C_2H_3O.SH$	Thioessigsäure
$C_2H_5.NH_2$	Aethylamin	$C_2H_3O.NH_2$	Acetamid

Diese Derivate entstehen nach theilweise vollkommen analogen Bildungsweisen wie die entsprechenden Alkoholabkömmlinge, sind aber von ihnen charakteristisch verschieden durch ihre geringere Beständigkeit gegen verseifende Mittel (s. u.).

Eine weitere Anzahl von Derivaten sind den Säuren eigenthümlich:

CH_3-CCl_2-NHR	Amid-, Imid-chloride	$CH_3-C(NH)(NH_2)$	Amidine
$CH_3-CCl=NR$		$CH_3-C(NOH)Cl$	Chloridoxime
$CH_3-CS-NH_2$	Thiamide	$CH_3-C(NOH)OH$	Hydroxamsäuren
$CH_3-C(NH)OH$	Imidohydrate	$CH_3-C(NOH)NH_2$	Amidoxime
$CH_3-C(NH)SR$	Imidothioverb.		

(R bedeutet ein Alkoholradical oder z. B. die analoge Gruppe C_6H_5, Phenyl [s. arom. Vbdgn.])

Auch sie sind alle durch leichte Verseifbarkeit charakterisirt.

A. Ester der Fettsäuren.

Durch Ersetzung des typischen Wasserstoffs gegen ein Alkoholradical leiten sich von den Fettsäuren Ester ab, die in ihren Eigenschaften den Estern der Mineralsäuren vollkommen analog sind und auch nach analogen Methoden entstehen.

Da sie den Salzen der Säuren entsprechen, so werden sie oft analog bezeichnet, z. B. Essigsäureäthylester = „Aethylacetat".

Bildungsweisen. 1) Durch *directe* Einwirkung der Säure auf den Alkohol:

$$C_2H_5.OH + C_2H_3O.OH = \underset{\text{Essigsäureäthylester}}{C_2H_5.O.C_2H_3O} + H_2O.$$

Nur wenige Säuren setzen sich mit Alkohol ohne weiteres im Sinne dieser Gleichung in beträchtlichem Maasse um, analog dem für die Mineralsäuren Seite 108 Dargelegten.

Zur Darstellung der Ester hat man daher eine Rückwärtsverseifung schon gebildeten Esters zu vermeiden (s. S. 108). Man leitet z. B. Salzsäuregas in das erwärmte Gemisch von Alkohol und Säure ein, oder behandelt dasselbe mit wenig Salzsäuregas (1 bis 3 Proc., vgl. B. 28, 3252, 3201) oder Schwefelsäure. Desgleichen erhält man Ester direct aus den Säurenitrilen durch Einleiten von Salzsäure in deren erwärmte alkoholische Lösung.

Die Grenze der Esterbildung entspricht dem *Guldberg-Waage*'schen Gesetz der Massenwirkung (*Berthelot, Menschutkin*).

2) Durch Einwirkung der *Säurechloride* auf die *Alkohole* oder deren Natriumverbindungen (vgl. S. 108):

$$C_2H_3O.Cl + C_2H_5.OH = C_2H_3O.O.(C_2H_5) + HCl.$$

3) Durch Einwirkung der *Halogenalkyle* auf die *Salze* der Säuren (vergl. S. 108):

$$C_2H_5Cl + C_2H_3O.ONa = C_2H_5.O.(C_2H_3O) + NaCl.$$

Desgleichen erhält man Ester durch Erhitzen der fettsauren Salze mit alkylschwefelsauren Salzen.

Eigenschaften. Die Ester der einbasischen Fettsäuren sind meist unzersetzt flüchtige, neutrale Flüssigkeiten, welche nur bei geringer Kohlenstoffatomzahl in Wasser löslich sind

(Essigäther 1 : 14). Durch Erhitzen, meist Ueberhitzen, mit *Wasser* wie durch *Kochen mit Alkalien* oder *Säuren* werden die Ester wieder in ihre Componenten *verseift* (auch durch $AlCl_3$).

Häufig genügt zur Verseifung Vermischen des Esters mit alkoholischem Alkali oder längeres Stehen desselben mit Wasser.

Die Säureester sind sehr reactionsfähige Körper, indem sie leicht die Gruppe (OR) gegen eine andere Gruppe austauschen; so geben sie beispielsweise mit Ammoniak die Säureamide (S. 189). Phosphorpentachlorid spaltet in die Chloride des Alkohols und der Säure, indem der Hydroxylsauerstoff gegen zwei Atome Chlor ausgetauscht wird.

Viele Ester werden wegen ihres angenehmen Aromas als Fruchtäther, Fruchtessenzen, fabrikmässig dargestellt.

Natriummethylat vermag sich an Säureester zu addiren unter Bildung unbeständiger Producte: $R-C\begin{matrix}ONa\\OCH_3\\OR\end{matrix}$ (B. 20, 646).

Gewisse Säureester zeigen mit einander doppelten Austausch, derart, dass sie die Alkoholradicale auswechseln (B. 23, R. 468; 26, 1493).

Ameisensäureäthylester, $H.CO.OC_2H_5$. Siedepunkt 55°. Dient zur Fabrikation von künstlichem Rum oder Arrak.

Essigsäureäthylester, $C_2H_3O.OC_2H_5$, Essigäther, Siedepunkt 75°, wird als Medicament innerlich verwendet.

Essigsäureamylester, $C_2H_3O.OC_5H_{11}$, Siedepunkt 148°. Seine alkoholische Lösung bildet den Birnenäther.

Buttersäureäthylester bildet den Ananasäther.

Isovaleriansäureïsoamylester, Siedepunkt 196°, findet als Aepfelöl, Aepfeläther, Verwendung.

Palmitinsäurecetylester, $C_{16}H_{31}O_2(C_{16}H_{33})$, **Cerotinsäurecerylester**, $C_{27}H_{53}O_2(C_{27}H_{55})$, und **Palmitinsäuremelissylester**, $C_{16}H_{31}O_2.(C_{30}H_{61})$: s. Wachsarten (S. 172).

Monochloressigsäureäthylester, $CH_2Cl—CO_2(C_2H_5)$, Siedepunkt 145°.

Werden die Ester der hochmolecularen Säuren nicht im Vacuum, sondern bei gewöhnlichem Druck destillirt, so zerfallen sie in Olefine (s. S. 57) und Fettsäuren.

Isomerien. *Alle Ester* der verschiedenen einwerthigen gesättigten Alkohole und Säuren, falls nur ihre Kohlenstoffatome eine *gleiche* Summe ergeben, sind *isomer*. Z. B. ist Buttersäure-

methylester isomer sowohl mit Propionsäureäthylester, als auch mit Essigsäurepropyl- und Ameisensäurebutylester. Ausserdem sind *alle Ester isomer* mit den *einbasischen Säuren*, welche gleich viele Kohlenstoffatome enthalten; z. B. die obigen Ester isomer mit der Valeriansäure (Metamerie, s. S. 102).

Weitere Isomerien kommen hinzu, wenn das eine Mal der Alkohol, das andere Mal die Säure ungesättigt ist; z. B. sind isomer Allylpropionat und Propylacrylat.

B. Chloride der Säureradicale.

Unter den Halogenverbindungen der Säureradicale sind diejenigen des Chlors, „Säurechloride" oder „-chloranhydride", die wichtigsten.

Bildung. 1) Aus der Säure und Chlorwasserstoff mittelst Phosphorsäureanhydrid (nur theoretisch wichtig):

$$C_2H_3O.OH + HCl = C_2H_3O.Cl + H_2O.$$

2) Durch Einwirkung von Chlor auf die Aldehyde (desgl.):

$$CH_3.CHO + Cl_2 = CH_3.COCl + HCl.$$

3) Durch Einwirkung der Chloride des Phosphors auf Säuren oder ihre Salze:

$$C_4H_7O.OH + PCl_5 = C_4H_7O.Cl + POCl_3 + HCl.$$

Man trennt das Säurechlorid vom gebildeten Phosphoroxychlorid durch fractionirte Destillation. Bei der Essigsäure verwendet man zweckmässig Phosphortrichlorid, welches man mit der freien Säure auf dem Wasserbade erwärmt:

$$3\,C_2H_3O.OH + PCl_3 = 3\,C_2H_3O.Cl + PO_3H_3.$$

Man kann auch Phosphoroxychlorid auf die Alkalisalze der Säuren einwirken lassen; bei Ueberschuss der letzteren entstehen Säureanhydride (S. 187).

4) Einige Säurebromide entstehen aus Bromderivaten der Olefine durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft; z. B. $CBr_2=CH_2$ liefert Bromacetylbromid, $CH_2Br—COBr$.

5) Aus $COCl_2$ (Phosgen) und Zinkalkyl (s. S. 159).

Eigenschaften. Stechend riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeiten, welche unzersetzt destillirbar sind und sich mit Wasser, meist schon bei gewöhnlicher Temperatur, rückwärts zersetzen in die zugehörige Säure und Salzsäure:

$$C_2H_3O.Cl + H_2O = C_2H_3O.OH + HCl.$$

Mit Alkohol und Alkoholaten setzen sie sich um zu Estern (s. S. 183), mit den Salzen der Säuren zu Anhydriden, mit Ammoniak zu Amiden. Durch Natriumamalgam werden sie zu Aldehyden und Alkoholen reducirt. Mit Zinkalkyl geben sie je nach den Versuchsbedingungen Ketone oder tertiäre Alkohole.

Durch Behandeln mit Cyansilber entstehen die *Cyanide der Säureradicale* (z. B. aus Acetylchlorid das **Acetylcyanid**, $CH_3.CO.CN$), welche für die Synthese von Ketonsäuren (s. d.) wichtig sind, indem sie durch concentrirte Salzsäure wie die Cyanide der Alkoholradicale unter Umwandlung von —CN in —CO.OH verseift werden. (Verdünnte Salzsäure hingegen spaltet wieder in die ursprüngliche Säure und Cyanwasserstoff.)

Acetylchlorid (Aethanoylchlorid), $CH_3.COCl$. Leicht bewegliche, farblose, stechend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 55° und dem specif. Gew. 1,13 bei 0°. Setzt sich mit Wasser energisch, unter Aufkochen, um, desgleichen unter explosionsartigen Erscheinungen mit starkem Ammoniak. Ist ein ausserordentlich wichtiges Reagens, indem es zur Ueberführung von Alkoholen und primären und secundären Aminen in ihre Essigsäurederivate dient und so häufig über den chemischen Charakter einer zu untersuchenden Substanz Aufschluss giebt (s. S. 124).

Die dem Acetylchlorid homologen Verbindungen **Propionylchlorid**, $C_2H_5.COCl$, **Butyrylchlorid**, $C_3H_7.COCl$, **Isovalerylchlorid**, $C_4H_9.COCl$, **Palmitylchlorid**, $C_{15}H_{31}.COCl$, u. a. existiren, desgleichen z. B. **Acetylbromid** (Siedepunkt 81°) und **Acetyljodid**. Hingegen ist das Chlorid der Ameisensäure (H.COCl) unbekannt, da es bei den Versuchen zur Darstellung sofort in Kohlenoxyd und Salzsäure zerfällt.

Chloride substituirter Säuren sind **Monochloracetylchlorid**, $CH_2Cl—COCl$ (S.-P. 106°), und **Lactylchlorid**, $CH_3—CHCl—COCl$.

C. Säureanhydride.

Den einbasischen fetten Säuren entsprechen Anhydride, welche sich aus zwei Molecülen durch Abspaltung eines Molecüls Wasser ableiten, z. B.:

$$\begin{matrix} CH_3—CO.\,O\,H \\ CH_3—CO.\,O\,H \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3—CO \\ CH_3—CO \end{matrix}\!\!>\!O + H_2O.$$

Sie können auch aufgefasst werden als Oxyde der Säureradicale, z. B. $(C_2H_3O)_2O$ = Acetyloxyd.

Darstellung. 1) Sie entstehen aus den Säuren meist nicht durch directe Wasserentziehung, wohl aber z. B. durch Einwirkung der Säurechloride auf die Alkalisalze der Säuren:

$$\begin{matrix} C_2H_3O.Cl \\ C_2H_3O.O\,Na \end{matrix} = \begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\!\!>\!O + NaCl.$$

1a) Durch directe Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf die Alkalisalze der Säuren, wobei zunächst Säurechloride entstehen (s. S. 185).

2) Durch Einwirkung von Phosgen auf Säuren (B. **17**, 1286):

$$2\,CH_3{-}CO.OH + COCl_2 = (CH_3{-}CO)_2O + CO_2 + 2\,HCl.$$

2a) Die Anhydride höherer Säuren entstehen aus letzteren bequem durch Behandlung mit Acetylchlorid (B. **10**, 1881):

$$2\,R.CO.OH + CH_3.COCl = (R.CO)_2O + CH_3.COOH + HCl.$$

Eigenschaften. Die Säureanhydride sind Flüssigkeiten oder, falls hochmolecular, feste Körper von neutraler Reaction, die sich in Alkohol und Aether lösen. In Wasser sind sie unlöslich und zersetzen sich damit allmählich zu Säurehydraten. Beim Erwärmen mit Alkohol entstehen die Säureester, bei Einwirkung von Ammoniak die Amide. Mit Chlorwasserstoffgas geben sie Säurechlorid und freie Säure:

$$(C_2H_3O)_2O + HCl = C_2H_3O.Cl + C_2H_3O.OH.$$

Essigsäureanhydrid (Aethansäureanhydrid), $(C_2H_3O)_2O$, ist eine bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit vom specif. Gew. 1,073 bei 20°. S.-P. 137°. Es ist wie Acetylchlorid ein sehr wichtiges Reagens, indem es Alkohole sowie primäre und secundäre Ammoniakderivate in Acetylverbindungen überführt.

Gemischte Anhydride, welche zwei verschiedene Säureradicale enthalten (*Gerhardt*, *Williamson*), z. B. $\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_5H_9O \end{matrix}\!\!\rangle\,O$, scheinen nach neueren Untersuchungen (B. **28**, R. 1009) nicht zu existiren.

Hingegen kennt man Hyperoxyde der Säureradicale, z. B. **Acetylhyperoxyd**, $(C_2H_3O)_2O_2$, eine dicke, in Wasser unlösliche, stark oxydirend wirkende, beim Erwärmen explodirende Flüssigkeit, welche aus Essigsäureanhydrid durch Baryumsuperoxyd entsteht.

D. Thiosäuren und Thioanhydride.

Wie bei den Alkoholen und ihren Aethern ist auch bei den Säuren und ihren Anhydriden Sauerstoff ersetzbar gegen Schwefel.

Es sind so theoretisch möglich: 1) Thiosäuren (Thiolsäuren), z. B. Thiacetsäure, $CH_3.CO.SH$, und Isomere derselben (Thionsäuren), z. B. $CH_3.CS.OH$ (seither unbekannt); 2) Thioanhydride, z. B. Acetylsulfid, $(C_2H_3O)_2S$; 3) Dithiosäuren, z. B. $CH_3.CS.SH$ (Aethanthionthiolsäure).

Die **Thiacetsäure** (Aethanthiolsäure), *Thioessigsäure*, $C_2H_3O.SH$, ist eine farblose, unter 100° siedende Flüssigkeit, welche nach Essigsäure und Schwefelwasserstoff riecht und mit Wasser sich leicht in diese beiden Componenten zerlegt. Sie entsteht aus Essigsäure durch Phosphorpentasulfid. Die anderen Thioverbindungen sind leicht in analoger Weise verseifbar.

Auch Ester der Thiacetsäure sind bekannt, z. B. **Thiacetsäureäthylester**, $CH_3.CO.S.C_2H_5$, welcher aus Acetylchlorid und Natriummercaptid entsteht; es sind unzersetzt destillirende Flüssigkeiten, die leicht wieder zu Säure und Mercaptan verseift werden.

E. Säureamide.

Durch Ersetzung des Wasserstoffs im Ammoniak gegen Säureradicale, d. i. Ersetzung des Säurehydroxyls gegen Amid etc., entstehen die *Amide*, und zwar *primäre*, *secundäre* und *tertiäre* Amide, je nach der Anzahl der vertretenen Wasserstoffatome:

$NH_2.C_2H_3O$	$NH(C_2H_3O)_2$	$N(C_2H_3O)_3$.
Acetamid	Diacetamid	Triacetamid

Die wichtigsten unter diesen, die primären Amide, sind meist feste, krystallinische Körper, die in Wasser anfänglich löslich, bei höherem Kohlenstoffatomgehalte unlöslich, aber in Alkohol und Aether löslich sind. Sie destilliren unzersetzt, nöthigenfalls im Vacuum. *Von den Aminen sind sie charakteristisch unterschieden durch ihre leichte Verseifbarkeit.* Sie zerfallen beim Ueberhitzen mit Wasser, wie beim Kochen mit Alkalien oder Säuren in ihre Componenten: Säure und Ammoniak.

Alkylirte Säureamide sind Verbindungen, welche sich vom Ammoniak durch gleichzeitigen Eintritt von Alkohol- und Säureradicalen ableiten, z. B. Aethylacetamid $= C_2H_3O.NH(C_2H_5)$, Dimethylacetamid, $(CH_3)_2N.(C_2H_3O)$.

Solche Verbindungen sind als Säureabkömmlinge der Amine aufzufassen; z. B. ist das Aethylacetamid gleich Acetyläthylamin, $C_2H_5.NH(C_2H_3O)$.

Bildungsweisen. 1) Aus Ammoniaksalzen der Fettsäuren durch trockene Destillation oder besser durch Erhitzen in geschlossenen Gefässen auf 230° (*Hofmann*, B. 15, 977), z. B.:

$$CH_3CO.ONH_4 = CH_3CO.NH_2 + H_2O.$$

2) Aus den Cyaniden der um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkoholradicale durch Addition von Wasser:

$$CH_3—CN + H_2O = CH_3—CO.NH_2.$$

Diese Wasseraufnahme wird häufig durch Lösen des Nitrils in concentrirter Schwefelsäure, oder Eisessig und concentrirter Schwefelsäure, oder Schütteln mit concentrirter Salzsäure in der Kälte erreicht; auch durch Wasserstoffsuperoxyd.

3) Durch Einwirkung der Säurechloride auf (wässeriges) Ammoniak oder festes Ammoncarbonat:

$$CH_3.COCl + 2NH_3 = CH_3.CONH_2 + NH_4Cl.$$

Bei Anwendung von Aminen statt Ammoniak entstehen die alkylirten Amide:

$$CH_3.COCl + 2NH_2(C_2H_5) = \underset{\text{Aethylacetamid}}{CH_3–CO–NH(C_2H_5)} + \underset{\text{Aethylamin}}{NH_2(C_2H_5)}, HCl.$$

Das Amin wird hierbei der Reaction durch Salzbildung zur Hälfte entzogen, was durch Zusatz trockener Soda vermieden wird.

3a) In analoger Weise durch Verwendung der Säureanhydride:

$$(C_2H_3O)_2O + 2NH_3 = C_2H_3O.NH_2 + C_2H_3O.ONH_4.$$

4) Durch Erhitzen der Säureester mit Ammoniak, zuweilen schon beim Schütteln in der Kälte:

$$CH_3.CO.OC_2H_5 + NH_3 = CH_3.CONH_2 + C_2H_5OH.$$

5) Die secundären und tertiären Amide entstehen durch Erhitzen der Säuren resp. Säureanhydride mit ihren Nitrilen.

Verhalten. 1) Die Säureamide sind, obschon Derivate des Ammoniaks, kaum basisch; der stark positive Charakter der Ammoniakwasserstoffatome ist also durch den Eintritt des negativen Säureradicals aufgehoben. Immerhin vermögen die primären Amide noch mit einigen Säuren unbeständige additionelle Verbindungen zu bilden, z. B. „salzsaures Acetamid", welche indessen meist schon durch Wasser zerlegt werden. Andererseits kann der Wasserstoff der Amidgruppe gegen einzelne Metalle, zumal Quecksilber, auch Natrium (vgl. B. 23, 3037, 28, 2353) ersetzt werden. In den entstehenden Verbindungen, z. B. $(CH_3.CONH)_2Hg$, Quecksilberacetamid, spielen sie daher die Rolle von schwachen Säuren.

2) Die Amide sind (meist *leicht*) *verseifbar* (s. S. 188).

Enthalten dieselben gleichzeitig Alkoholradicale, so wird bei der Verseifung nur das Säureradical abgespalten, dem entsprechend, dass die Aminbasen nicht verseifbar sind:

$$\underset{\text{Aethylacetamid}}{C_2H_3O.NHC_2H_5} + NaOH = \underset{\text{essigsaures Natron}}{C_2H_3O.ONa} + \underset{\text{Aethylamin}}{C_2H_5NH_2}.$$

3) Salpetrige Säure führt die primären Amide unter Freiwerden von Stickstoff in die zugehörigen Säuren über:

$$C_2H_3O.NH_2 + NO_2H = C_2H_3O.OH + N_2 + H_2O.$$

Diese Reaction ist ganz allgemein und entspricht der Einwirkung von salpetriger Säure auf die primären Amine.

4) Beim Erhitzen der primären Amide mit Phosphorsäureanhydrid entstehen die Cyanide der Alkoholradicale (s. S. 117).

Auch durch Erhitzen mit Phosphorpentasulfid oder -chlorid werden die primären Amide in Nitrile übergeführt (s. S. 192 u. 193).

5) Lässt man auf primäre Amide Brom bei Gegenwart von Alkali einwirken, so wird zunächst der Amidwasserstoff gegen Halogen ausgetauscht unter Bildung eines Zwischenproductes, z. B. von $CH_3.CO.NHBr$, Acetbromamid:

$$CH_3—CO.NH_2 + Br_2 = CH_3—CO.NHBr + HBr,$$

welches dann weiter in Kohlensäure, Brommetall und das ein Atom Kohlenstoff weniger als das Ausgangsmaterial enthaltende primäre Amin zerfällt:

$$\begin{array}{cccc} CH_3 & CO & NH & Br \\ + & O & H & K \end{array} = \begin{array}{l} CH_3.NH_2 \\ + CO_2 \\ + KBr. \end{array}$$

Ist bei der Reaction weniger Brom zugegen, so entstehen zunächst eigenthümliche Harnstoffderivate, z. B. Methylacetylharnstoff, $CO\overset{NH.COCH_3}{\underset{NH.CH_3}{}}$, die aber durch weiteres Alkali in für die Harnstoffe normaler Weise auch unter Bildung der obigen *Amine* (hier $CH_3.NH_2$) gespalten werden. Es sind so die Amine von C_1 bis C_5 sehr gut darstellbar. Bei höhermolecularen Verbindungen tritt indess diese Bildung von Amin in den Hintergrund, indem statt derselben durch weitere Bromeinwirkung (s. u.) ein *Nitril* entsteht. Solche Nitrile C_n kann man, falls $n > 5$, auch aus den Aminen direct durch Brom und Alkali erhalten, z. B. nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_7H_{15}—CH_2.NH_2 + 2\,Br_2—2\,HBr = C_7H_{15}—CH_2.NBr_2 \\ \qquad = C_7H_{15}—CN + 2\,HBr. \end{array}$$

Hierin liegt eine Umkehrung der *Mendius*'schen Reaction (S. 123, sub 4; vergl. *Hofmann*, B. **15**, 407, 752; **17**, 1407, 1920; **18**, 2737).

Da diese Nitrile durch Verseifung in diejenigen Säuren übergehen, die ein Atom Kohlenstoff weniger enthalten als die verwendeten Säureamide, so ist durch obige Reaction ein successiver Abbau der höheren Säuren ermöglicht (S. 161 u. 154). Derselbe ist bei den normalen Säuren C_{14} bis C_1 ausgeführt worden und ein weiterer Beweis für deren normale Constitution.

Constitution. Die Eigenschaften und Bildungsweisen der Amide weisen ihnen die Constitutionsformel

$$R—C\lessdot^{O}_{NH_2}$$

zu. Ausser dieser Formel ist jedoch noch die folgende denkbar:

$$R—C\lessdot^{OH}_{NH},$$

zu deren Gunsten in neuerer Zeit einzelne Gründe geltend gemacht werden (B. **23**, 103; **25**, 1435). Letztere Formel kann durch Wanderung des einen Wasserstoffatoms leicht in erstere übergehen; die meisten Reactionen lassen sich daher nach beiden Formeln fast gleich gut erklären.

Anders liegen die Verhältnisse bei den alkylirten Amiden. Die Verbindungen

$$R—C\lessdot^{OR'}_{NH}\ (I) \quad \text{und} \quad R—CO.NHR'\ (II)$$

sind structurisomer. Ein Uebergang derselben in einander könnte nur durch Ablösung des Alkyls R′ vom Sauerstoff oder vom Stickstoff vor sich gehen, welche Ablösung indess erfahrungsgemäss nicht erfolgt. Die Verbindungen (I) sind daher wesentlich verschieden von jenen des Typus (II). Die ersteren werden als „Imidoäther" auf S. 192 besprochen. Weiteres s. bei Acetessigester, „Tautomerie".

Der „*o. N.*" (S. 27) der Säureamide wird durch Anhängen von „amid" an den Namen des Kohlenwasserstoffes gebildet.

Formamid (Methanamid), $HCO.NH_2$. In Wasser und Alkohol leicht lösliche Flüssigkeit, die gegen 200° unter theilweiser Zersetzung siedet und bei raschem Erhitzen in Kohlenoxyd und Ammoniak zerfällt. Liefert mit Phosphorpentoxyd Blausäure.

Vereinigt sich mit Chloral molecular zum sog. **„Chloralamid"**, welches zu Desinficirungs- und Conservirungszwecken sowie als Hypnoticum verwendet wird.

Acetamid (Aethanamid), $C_2H_3O.NH_2$, bildet lange, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln. Sm.-P. 82°, S.-P. 222°.

Acetbromamid, $C_2H_3O.NHBr$. Weisse, rechtwinklige Tafeln.

Diacetamid, $(C_2H_3O)_2NH$, entsteht durch Kochen von Acetamid mit Essigsäureanhydrid. Weisse Masse. Sm.-P. 78°, S.-P. 223°.

Triacetamid, $(C_2H_3O)_3N$, siehe B. **23**, 2394.

Die *hohen Siedepunkte* der Amide sind bemerkenswerth; sie stehen in auffallendem Gegensatze zu den niedrigen Siedepunkten der gleich viele Kohlenstoffatome enthaltenden Amine.

Den Säureamiden analog leiten sich von den Säuren durch Austausch des Hydroxyls gegen den Hydrazinrest, $—NH.NH_2$, die Säurehydrazide (s. bei Phenylhydrazin und B. **29**, 779), mittelst des Radicals der Stickwasserstoffsäure, N_3, die Säureazide (s. Benzazid), ab (*Curtius*). Die Hydrazide entstehen z. B. aus den Säureestern (oder -Chloriden) durch Einwirkung von Hydrazinhydrat, N_2H_4, H_2O; sie haben amid- und zugleich hydrazinartige Eigenschaften, und gehen durch salpetrige Säure in die Azide über.

Imidoäther. Die den alkylirten Säureamiden isomeren Imidoäther, $R—C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup NH\\ \diagdown OR\end{smallmatrix}$ (*Klein* und *Pinner*), leiten sich ab von den Imidohydraten der Säuren, z. B. von $CH_3—C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup NH\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$ (Acetimidohydrat), hypothetischen, in freier Form nicht bekannten Isomeren der einfachen Amide (S. 191). Die Imidoäther entstehen durch Vereinigung eines Nitriles mit einem Alkohol unter dem Einfluss gasförmiger Salzsäure, vereinzelt auch durch Alkylirung von Säureamiden, und sind zum Theil unzersetzt siedende Flüssigkeiten, zum Theil aber nur in Form von Salzen bekannt.

Theoretisch sind ferner *Diamidoäther*, $R—C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup (NH_2)_2\\ \diagdown OR\end{smallmatrix}$, und *Amidodiäther*, $R—C\begin{smallmatrix}\diagup NH_2\\ \diagdown (OR)_2\end{smallmatrix}$, denkbar und vereinzelt bekannt (B. **28**, 60).

F. Amidchloride und Imidchloride.

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf primäre Amide entstehen durch Austausch von Sauerstoff gegen Chlor zunächst die sogenannten *Amidchloride*, z. B. $CH_3—CCl_2.NH_2$, Acetamidchlorid: äusserst leicht zersetzliche Verbindungen, welche mit Wasser wieder rückwärts zerfallen in Amid und Salzsäure, und sehr leicht Salzsäure verlieren unter Bildung von *Imidchloriden*, z. B. $CH_3—CCl:NH$, Acetimidchlorid. Auch diese Imidchloride sind in der Regel sehr leicht zersetzbar und regeneriren mit Wasser wieder die Säureamide und Salzsäure. Durch Erhitzen zerfallen sie in Nitril und Salzsäure.

Auch die alkylirten Amide (S. 188) bilden die Amidchloride: z. B. $CH_3.CO.NH.C_2H_5$ giebt $CH_3.CCl_2.NH.C_2H_5$, Aethylacetamidchlorid; $CH_3—CO.NR_2$ giebt $CH_3—CCl_2.NR_2$; wenn in diesen noch Amidwasserstoff enthalten ist, gehen sie leicht in Imidchloride, z. B. $CH_3.CCl:N.C_2H_5$, Aethylacetimidchlorid, über.

Das Chlor in diesen Verbindungen ist sehr reactionsfähig; es kann durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff, wie von Ammoniak oder Aminen ausgetauscht werden gegen Schwefel oder einen Ammoniak- (Amin-) -rest unter Bildung von *Thiamiden* und *Amidinen*, z. B.:

$$CH_3.CCl_2.NHR + H_2S = CH_3.CS.NHR + 2HCl;$$
$$CH_3.CCl:NR + NH_3 = CH_3.C(NH_2):NR \text{ etc.}$$

Die meisten der bekannten Amid- und Imidchloride (*O. Wallach* 1875) enthalten aromatische Radicale R, z. B. $= C_6H_5$, Phenyl. Das Gleiche gilt auch von den folgenden Körperclassen.

G. Thiamide und Imidothioäther.

Thiamide sind Verbindungen, welche sich von den Amiden durch Austausch des Sauerstoffs gegen Schwefel ableiten, z. B.:

$CH_3.CS.NH_2$, Acetothiamid, Thiacetamid (Aethanthionamid);
$CH_3.CS.NHC_6H_5$, Thiacetanilid.

Es sind meist schön krystallisirende Verbindungen. Sie entstehen durch Addition von Schwefelwasserstoff zu den Nitrilen:

$$CH_3.CN + H_2S = CH_3.CS.NH_2,$$

desgleichen durch Behandeln der Säureamide mit Phosphorpentasulfid, welches den Sauerstoff gegen Schwefel ersetzt, ferner aus den Amid- etc. -chloriden (s. o.) durch Schwefelwasserstoff, sodann durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff auf die Amidine (s. S. 195).

Es giebt wieder sowohl einfache wie alkylirte Thiamide.

Die alkylirten Thiamide der Ameisensäure entstehen auch durch Addition von Schwefelwasserstoff an die Isonitrile:

$$CN.R + H_2S = H—CS.NHR.$$

Beim Erhitzen zerfallen die Thiamide $R—CS.NH_2$ unter Bildung von Nitril und Schwefelwasserstoff. Durch Alkalien etc. werden alle Thiamide leicht verseift unter Bildung der zugehörigen Säure, Ammoniak (Amin) und Schwefelwasserstoff:

$$R—CS.NHR' + 2H_2O = R—CO.OH + H_2S + NH_2R'.$$

Sie haben einen etwas mehr säureähnlichen Charakter als die Amide, so dass sie vielfach in Alkali löslich sind und Metallderivate liefern. Aehnlich wie bei den Amiden (S. 191) wird daher auch eine Constitution

$$R—C\begin{cases}SH\\NH\end{cases}$$

in Betracht gezogen (s. u., und S. 233, „Tautomerie").

Von einer solchen hypothetischen „Pseudoform" des Acetothiamids, $CH_3—C(NH)(SH)$, welche man Acetimidthiohydrat oder Isothiacetamid nennen könnte, leiten sich eine Reihe von Verbindungen, die *Imidothioäther*, durch Ersetzung des Sulfhydrylwasserstoffatoms (und eventuell auch des Imidwasserstoffs) gegen Alkoholradicale ab, z. B. $CH_3—C(NH)(S.CH_3)$, Acetimidothiomethyl. Sie zerfallen durch Salzsäure unter Bildung von Estern der Thioessigsäure:

$$CH_3—C(NH).S.CH_3 + H_2O = CH_3—CO.SCH_3 + NH_3.$$

Diese Imidothioäther, die schwefelhaltigen Analoga der Imidoäther (s. o.), entstehen durch Einwirkung von Thioalkoholen auf Nitrile bei Gegenwart gasförmiger Salzsäure (*Pinner*), und aus den Thiamiden durch Einwirkung von Alkyljodid (*Wallach*, *Bernthsen*):

$$R.C.S.NH_2 + C_2H_5J = R.C(NH)(S.C_2H_5) + HJ.$$

H. Amidine.

Amidine oder Amimide leiten sich von den Säureamiden, $R—CO.NH_2$, $R—CO.NHR'$ und $R—CO.NR'_2$, durch Austausch von Sauerstoff gegen den Imidrest NH [auch $(NR)''$] ab:

$$CH_3—C\begin{cases}NH\\NH_2\end{cases} \qquad CH_3—C\begin{cases}NC_6H_5\\NHC_6H_5\end{cases}.$$

Acetamidin (Aethanamidin) Aethenyldiphenylamidin

Die Amidine sind wohl charakterisirte, zum Theil krystallisirte Basen. Jedoch unterscheiden sie sich von den Aminen durch die allen Säurederivaten eigene leichte Verseifbarkeit.

Theoretisch mögliche „*Orthoamide*", $R—C(NH_2)_3$, sind unbekannt.

Bildung. 1) Aus den Säureamiden durch Erhitzen mit Aminen unter Vermittelung von Phosphortrichlorid (*Hofmann*):

$$R—CO.NHR' + NH_2R' = R—C(NR')(NHR') + H_2O.$$

2) Aus den Imidchloriden (s. S. 192), Thiamiden und Isothiamiden durch Behandeln mit Ammoniak oder primären oder secundären Aminen (*Wallach*; *Bernthsen*), z. B.:

$$R—CS.NH_2 + NH_2R' = R—C(NH)(NHR') + H_2S;$$
$$R—C(NH)(SR) + NH_3 = R—C(NH)(NH_2) + RSH.$$

3) Aus den Nitrilen durch Erhitzen mit salzsaurem Amin, falls dies primär oder secundär ist (*Bernthsen*):

$$CH_3—CN + NH_2.R = CH_3—C(NH)(NHR).$$

Aromatische Amine reagiren leicht, Chlorammonium nicht.

4) Aus Imidoäthern durch Aminbasen oder Ammoniak.

Verhalten. 1) Sie zerfallen beim Kochen mit Säuren oder Alkalien in Ammoniak, resp. Amin und Säure (s. o.); beim Kochen mit Wasser in Säureamid und Ammoniak resp. Amin.

2) In trockener Form spalten sie sich beim Erhitzen leicht in Ammoniak (Amin) und Säurenitril, so lange das Imidwasserstoffatom noch nicht gegen Alkoholradical ersetzt ist.

3) Durch Erhitzen mit Schwefelwasserstoff entstehen Thiamide. Der Zersetzung geht eine Anlagerung des Reagens voraus:

$$R—C\begin{cases}NH\\NH.R\end{cases} + H_2S = R—C\begin{cases}NH_2\\SH\\NH.R'\end{cases},$$

worauf das entstehende Additionsproduct in zweierlei Richtungen zerfällt, nämlich 1) in $R—CS.NH_2$ und NH_2R' und 2) in $R—CS.NHR'$ und NH_3. Aehnliche vorübergehende Anlagerungen hat man bei vielen

verwandten Reactionen, z. B. auch bei der Umsetzung der Imidchloride zu Säureamiden anzunehmen.

4) Mit Schwefelkohlenstoff liefern die Amidine gleichfalls Thiamide, und nebenher entsteht Rhodanwasserstoff oder ein Senföl (s. d.).

Die meisten dargestellten Thiamide gehören der aromatischen Reihe an. Siehe Ann. **184**, 129; **192**, 1; B. **12**, 1061.

Ueber „Tautomerie" bei Amidinen s. B. **28**, 2362.

I. Hydroxylaminderivate der Säuren.

So wie das Ammoniak, so lassen sich auch das Hydroxylamin, $NH_2.OH$, bezw. dessen Reste in Säuren einführen. So entsprechen

den Imidchloriden die *Oximchloride*, $R—C(N.OH)Cl$,
den Imidohydraten die *Hydroximsäuren*, $R—C(N.OH)OH$,
den Amidinen die *Amidoxime*, $R—C(N.OH)NH_2$.

Die Hydroximsäuren oder *Hydroxamsäuren*, z. B. **Aethylhydroxamsäure**, $CH_3—C(NOH)(OH)$ (Krystalle, Sm.-P. 59°), entstehen durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Säureamide unter Ammoniakaustritt. Krystallinische Verbindungen sauren Charakters, deren complicirtere Repräsentanten interessante Isomeriefälle aufweisen, vergl. B. **24**, 3447; **25**, 433; **27**, 1254, 2193; A. **161**, 347 ff.; **281**, 169.

Von Chloridoximen, welche als Chloride der Hydroxamsäuren erscheinen, kennt man z. B. das

Formylchloridoxim, $HC(NOH)Cl$, welches aus Knallquecksilber mit kalter Salzsäure entsteht, B. **27**, 2816. Nadeln, zersetzlich, in Aether löslich, leicht flüchtig, mit Salzsäure leicht Hydroxylaminchlorhydrat bildend und wieder in knallsaures Salz überführbar. Andere Chloridoxime entstehen durch Chloriren der Aldoxime.

Amidoxime erscheinen nach Bildung und Eigenschaften als Amidine, in welchen ein Imid-Wasserstoffatom gegen Hydroxyl ersetzt ist. Sie entstehen aus Nitrilen durch Addition von Hydroxylamin:

$$R—CN + NH_2.OH = R—C\begin{matrix}N.OH\\NH_2\end{matrix}.$$

Isuret (Methanamidoxim), *Methenylamidoxim*, $H—C\begin{matrix}N.OH\\NH_2\end{matrix}$, ein Isomeres des Harnstoffs, entsteht aus Blausäure und Hydroxylamin. S. *Tiemann*, B. **17**, 129 ff; *Lossen*, B. **17**, 1587.

VIII. Mehrwerthige Alkohole.

A. Zweiwerthige Alkohole oder Glycole.

$$C_nH_{2n+2}O_2 = C_nH_{2n}(OH)_2.$$

Die zweiwerthigen Alkohole unterscheiden sich von den einwerthigen in derselben Weise, wie die zweiwerthigen Basen von

den einwerthigen. So wie eine zweiwerthige Base mit einer einbasischen Säure neutrale und basische Salze zu bilden vermag, während eine einwerthige Base damit nur ein Salz, das neutrale, giebt, so liefern die zweiwerthigen Alkohole mit einer einbasischen Säure auch zwei Reihen von Estern, desgleichen mit Ammoniak zwei Arten von Aminen etc. Von diesen Verbindungen correspondiren die einen den neutralen Salzen und haben *völlig* den *Charakter eines Esters, Amins etc.*, während die anderen *ausserdem noch Alkoholcharakter* besitzen und in ihrer Zusammensetzung den basischen Salzen entsprechen (die noch Basencharakter besitzen):

$Pb\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$	$Pb\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$	$Pb\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$
Bleihydroxyd	Basisches Chlorblei	Neutrales Chlorblei
$C_2H_4\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$	$C_2H_4\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$	$C_2H_4\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$
Glycol	Glycolchlorhydrin	Glycoldichlorhydrin
	$C_2H_4\begin{matrix}OH\\O.C_2H_3O\end{matrix}$	$C_2H_4\begin{matrix}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{matrix}$
	Glycolmonoacetat	Glycoldiacetat
	$C_2H_4\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$	$C_2H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$.
	Oxäthylamin	Aethylendiamin

Die vorliegenden Verbindungen sind also Alkohole wie die einwerthigen und vermögen wie diese alle Arten von Alkoholderivaten (Aether, Thioverbindungen, Ester, Amine etc.) zu erzeugen. Aber wenn z. B. die Bildung eines Esters mit einem Molecül einer einbasischen Säure vor sich gegangen ist, etwa unter Erzeugung obigen Glycolmonoacetates, so fungirt derselbe noch als einwerthiger Alkohol, vermag also z. B. noch mit einem zweiten Molecül Säure neuerdings einen Ester zu bilden: man nennt ihn daher einen *Esteralkohol*.

Es ist nicht nothwendig, dass die beiden an Stelle von Wasserstoff oder Hydroxyl eintretenden Gruppen gleicher Natur sind. So existirt z. B. das gemischte Derivat $C_2H_4<\begin{matrix}NH_2\\SO_3H\end{matrix}$, welches gleichzeitig den Charakter eines Amins und einer Sulfosäure besitzt (s. u.).

Im Allgemeinen besitzen derartige gemischte Verbindungen die vereinigten Partialcharaktere der entsprechenden einfacheren Verbindungen.

Die Glycole sind dicke, süsslich schmeckende Flüssigkeiten, seltener krystallisirt, in Wasser und Alkohol leicht löslich, meist damit mischbar, in Aether hingegen schwer löslich. Ihr Siedepunkt liegt beträchtlich, z. B. über 100°, höher als jener der entsprechenden einwerthigen Alkohole (wie auch die einwerthigen Alkohole einen bedeutend höheren Siedepunkt haben, als die zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe).

Constitution. Sind die einwerthigen Alkohole durch die Anwesenheit eines an einen Kohlenwasserstoffrest gebundenen Hydroxyls charakterisirt, so hat man in den zweiwerthigen Alkoholen zwei solche Hydroxyle anzunehmen. So wie man die einwerthigen Alkohole als Oxykohlenwasserstoffe auffassen kann, kann man die zweiwerthigen Alkohole als Dioxykohlenwasserstoffe betrachten, d. h. sie von den Kohlenwasserstoffen durch zweimaligen Eintritt von Hydroxyl statt Wasserstoff ableiten.

Glycole, in welchen zwei Hydroxyle an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden, sind nicht existenzfähig (s. S. 140 und 148) und nur in Derivaten bekannt. Das Glycol hat die Constitution $CH_2(OH)—CH_2(OH)$. Dies lässt sich direct beweisen durch Ueberführung des Glycols mittelst Salzsäure in das Glycolchlorhydrin, $CH_2Cl—CH_2.OH$ (s. S. 200), und Oxydation des letzteren zu Monochloressigsäure, $CH_2Cl—CO.OH$. In dieser befinden sich Chlor und Hydroxyl an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen; dasselbe gilt daher für das Glycolchlorhydrin, und somit für die beiden Hydroxyle des Glycols (vergl. S. 76).

Man unterscheidet die einwerthigen Alkohole als primäre, secundäre und tertiäre. Demgemäss können die Glycole entweder sein diprimär, wenn sie die Gruppe CH_2OH zweimal enthalten, z. B. Glycol selbst, oder primär-secundär, wenn sie einmal die Gruppe $CH_2.OH$ der primären Alkohole und einmal die Gruppe $CH.OH$ der secundären Alkohole enthalten, z. B. $CH_3—CH(OH)—CH_2(OH)$, Propylenglycol, ferner disecundär, primär-tertiär, secundär-tertiär oder di-tertiär. In jedem Falle giebt das Verhalten dieser Körper bei der Oxydation Aufschluss über ihre Constitution. (Specielleres s. S. 212.)

Bildungsweisen. 1) Aus den *Bibromsubstitutionsproducten* der Kohlenwasserstoffe, z. B. aus Aethylenbromid:

a) Durch Umwandlung in die Di-essigsäureester mittelst Silber- oder Kaliumacetat, und Verseifen der gebildeten Ester durch Kali oder Barytwasser:

$$\underset{\text{Aethylenbromid}}{C_2H_4Br_2} + 2\,AgC_2H_3O_2 = \underset{\text{Glycoldiacetat}}{C_2H_4(C_2H_3O_2)_2} + 2\,AgBr;$$

$$C_2H_4(C_2H_3O_2)_2 + 2\,KOH = C_2H_4(OH)_2 + 2\,C_2H_3O_2K.$$

Bei der praktischen Darstellung des Glycols aus Aethylenbromid, essigsaurem Kali und starkem Alkohol (*Demole*) tritt diese Verseifung direct beim längeren Kochen des Gemisches ein.

b) Durch Kochen mit Wasser und Bleioxyd oder Kaliumcarbonat, wodurch die auftretende Säure gebunden und so die Reaction beschleunigt wird:

$$C_2H_4Br_2 + 2\,HOH = C_2H_4(OH)_2 + 2\,HBr.$$

2) Bei der Reduction von Ketonen zu secundären Alkoholen entstehen als Nebenproducte die sogenannten *Pinakone* (ditertiäre Glycole, s. Pinakon, S. 200); z. B.:

$$(CH_3)_2CO + CO(CH_3)_2 + H_2 = \underset{\text{Pinakon}}{(CH_3)_2{=}C(OH){-}C(OH){=}(CH_3)_2}.$$

3) Durch Vereinigung von Olefinen mit Wasserstoffsuperoxyd oder durch Oxydation derselben mit Kaliumpermanganat entstehen direct Glycole:

$$C_2H_4 + H_2O + O = C_2H_4(OH)_2.$$

In entsprechender Weise entstehen durch Vereinigung mit unterchloriger Säure Glycolchlorhydrine:

$$C_2H_4 + ClOH = C_2H_4Cl(OH).$$

4) Durch Einwirkung wässeriger Formaldehydlösung auf Aldehyde und Ketone bei Gegenwart von Kalk entstehen unter Wasseraustritt mehrwerthige Alkohole (*Tollens*, B. 27, 1087).

Verhalten. 1) Der Wasserstoff ist, wie bei den einwerthigen Alkoholen, bei der Einwirkung von Kalium oder Natrium durch diese Metalle ersetzbar unter Bildung von *Alkoholaten*, z. B. $C_2H_4{<}^{OH}_{ONa}$ und $C_2H_4{<}^{ONa}_{ONa}$, Mono- und Dinatriumglycol.

2) Durch Behandeln der letzteren Verbindungen mit Jodalkyl kann das Metall gegen neue Alkoholradicale ausgetauscht werden, unter Bildung von *Aethern* des *Glycols*:

$$C_2H_4(ONa)_2 + 2\,C_2H_5J = 2\,NaJ + \underset{\text{Glycoldiäthyläther}}{C_2H_4(O.C_2H_5)_2}.$$

Diese Aether sind wie die Aether der einwerthigen Alkohole beständig gegen verseifende Mittel.

3) Durch Säuren entstehen *Ester*, und zwar entweder neutrale Ester oder Esteralkohole (s. S. 196).

Man bezeichnet die Halogenwasserstoffester der Glycole als Chlor-, Brom-, Jodhydrine, z. B. Glycolchlorhydrin, $C_2H_4Cl(OH)$, Glycoldichlorhydrin, $C_2H_4Cl_2$, etc. Die durch Halogenwasserstoff entstehenden Esteralkohole, z. B. Aethylenchlorhydrin, können auch betrachtet werden als die *Monosubstitutionsproducte* der einwerthigen *Alkohole*, welche direct nicht darstellbar sind; z. B. $C_2H_4Cl(OH)$ = Monochloräthylalkohol; desgleichen sind die neutralen Halogenwasserstoffester $C_2H_4Cl_2$ etc. nichts Anderes als Disubstitutionsproducte der Paraffine.

4) Die Chlor-, Brom- und Jodhydrine bilden, wie die Chloride etc. einwerthiger Alkohole, die Brücke zur Darstellung der meisten übrigen Glycolderivate; so geben sie mit Kaliumsulfhydrat *schwefelhaltige* Glycole, mit Ammoniak *Amine* der Glycole, mit saurem schwefligsaurem Natron *Sulfosäuren* derselben u. s. w. (s. u.).

5) Durch Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Aethylenmonochlorhydrin mittelst Alkali resultirt ein *inneres Anhydrid* (innerer Aether) des Glycols, das Aethylenoxyd, $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O$ (s. S. 201), von dem auch Homologe dargestellt sind.

6) Durch Wasserabspaltung entstehen aus den Glycolen häufig Aldehyde oder Ketone; so verwandelt sich Aethylenglycol beim Erwärmen mit Chlorzink oder mit Wasser auf 230° in Aldehyd. Diese Reaction erklärt man durch Annahme einer intermediären Bildun von ungesättigten Alkoholen, z. B. $CH_2{=}CH(OH)$ (S. 96), welche sich dann in das isomere Aldehyd oder Keton umlagern.

7) Oxydationsproducte der Glycole s. o. und S. 212.

Methylen- und Aethylidenglycol: siehe Aldehyde.

Aethylenglycol (1, 2-Aethandiol), $C_2H_4(OH)_2$ (*Wurtz*, A. **100**, 110), wird aus Aethylenbromid mittelst Kaliumacetat in alkoholischer (*Demole*) oder Kaliumcarbonat in wässeriger Lösung (A. **192**, 250) dargestellt (s. o.). Eigenschaften s. o. Seine Formel ist durch die Dampfdichtebestimmung bestätigt worden. Oxydationsmittel führen in Glycolsäure und Oxalsäure über.

Propylenglycole, $C_3H_6(OH)_2$, sind in zwei isomeren Formen bekannt.

a) **Trimethylenglycol** (1, 3-Propandiol), *β-Propylenglycol*, $CH_2(OH)—CH_2—CH_2(OH)$, darstellbar aus Trimethylenbromid, ist ein diprimäres Glycol. Siedepunkt 216°. Es bildet sich aus Glycerin durch Schizomycetengährung (B. **14**, 2270).

b) **α-Propylenglycol**, $CH_3—CH(OH)—CH_2(OH)$ (1, 2-Propandiol). Kann analog aus Propylenbromid gewonnen werden, am leichtesten aber durch Destillation von Glycerin mit Natronhydrat. S.-P. 188°. Wird durch Vergährung optisch (—) activ.

Weiter sind vier **Butylenglycole**, diverse **Amylenglycole**, darunter **Pentamethylenglycol**, $CH_2(OH)—[CH_2]_3—CH_2(OH)$ (B. 22, R. 489), **Hexylenglycole**, etc. bekannt. Unter diesen liefern die *γ-Glycole*, deren beide Hydroxyle in γ-Stellung befindlich sind, welche also die Gruppe

$$—C(OH)—\underset{\alpha}{C}—\underset{\beta}{C}—\underset{\gamma}{C}(OH)—$$

enthalten, durch Anhydridbildung Verbindungen der Furanreihe (vgl. B. **22**, 2567) und stehen zu Thiophen und Pyrrol in näherer Beziehung.

Das **Pinakon** $(CH_3)_2=C(OH)—C(OH)=(CH_3)_2$, ein *Tetramethyläthylenglycol* (2, 3-Dimethyl-2, 3-Butandiol), (Bildung s. S. 198), ist wasserfrei eine krystallinische Masse; Sm.-P. 38°, S.-P. 172°. Sein Hydrat ($+ 6H_2O$) bildet grosse quadratische Tafeln. Durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure liefert das Pinakon *Pinakolin*, $CH_3—CO—C\equiv(CH_3)_3$, s. S. 153.

Hexadecylenglycol, $C_{16}H_{34}O_2$, ist paraffinähnlich.

Derivate der Glycole.

Aethyläther. **Glycoläthyläther**, $C_2H_4<^{OH}_{O.C_2H_5}$, und **Glycoldiäthyläther**, $C_2H_4(O.C_2H_5)_2$, sind sehr angenehm ätherisch riechende Flüssigkeiten, die um etwa 70° niedriger als Glycol sieden.

Säurederivate, *Ester.* **Glycolmonoacetat**, $C_2H_4<^{OH}_{O.C_2H_3O}$, und **Glycoldiacetat**, $C_2H_4(OC_2H_3O)_2$, sind in Wasser leicht lösliche, ein wenig niedriger wie Glycol siedende Flüssigkeiten. Ersteres geht durch Salzsäure in Glycolchloracetin, $C_2H_4<^{Cl}_{O.C_2H_3O}$, über, welches auch als gechlorter Essigsäureäthylester betrachtet werden kann.

Glycolchlorhydrin, *Monochloräthylalkohol*, $CH_2Cl—CH_2.OH$, entsteht durch Einleiten von Chlorwasserstoff in erhitztes Glycol (B. **16**, 1407) oder auch nach Bildungsweise 3, und ist eine mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Sein Siedepunkt, 130°, weicht

in gleicher Richtung von dem des zugehörigen Alkohols ab, wie der des Chloräthyls von dem des gewöhnlichen Alkohols.

Glycolbromhydrin, $C_2H_4 . Br . OH$, und **Glycoljodhydrin**, $C_2H_4 . J . OH$, sind analog; letzteres zersetzt sich beim Destilliren.

Glycolschwefelsäure, $C_2H_4{<}^{OH}_{O.SO_3H}$, ist ein Schwefelsäureester des Glycols und somit der Aethylschwefelsäure im Verhalten ganz ähnlich.

Glycoldinitrat, $C_2H_4(NO_3)_2$, der Salpetersäureester des Glycols, entsteht aus Glycol und Salpetersäure + Schwefelsäure:

$$C_2H_4(OH)_2 + 2NO_2OH = C_2H_4(O.NO_2)_2 + 2H_2O.$$

Es ist eine in Wasser unlösliche, gelbliche Flüssigkeit, welche durch Alkalien wieder verseift wird und beim Erhitzen explodirt. Die Bildung von solchen Salpetersäureestern ist für die mehrwerthigen Alkohole charakteristisch (s. Glycerin, S. 209).

Aethylencyanid, $C_2H_4(CN)_2$, entsteht durch Behandeln von Aethylenbromid mit Cyankalium. Es bildet eine krystallinische Masse, welche durch Verseifung in Bernsteinsäure, $C_2H_4(CO_2H)_2$, übergeht und daher als deren Nitril bezeichnet werden kann. Nascirender Wasserstoff verwandelt es in Butylendiamin, $C_4H_8(NH_2)_2$ (s. S. 204).

Analog geht das Aethylenchlorhydrin durch Cyankalium in ein Cyanwasserstoffderivat des Glycols über, das

Aethylencyanhydrin, $CH_2(OH)—CH_2.CN$, (3-Propanolnitril), welches wieder die Eigenschaften eines Säurenitrils besitzt (siehe Milchsäure). Isomer ist das Aethylidencyanhydrin, $CH_3—CH(OH)—CN$, das Cyanwasserstoff-Additionsproduct des Aldehyds (s. S. 142).

Acetoncyanhydrin, $(CH_3)_2{=}C(OH)—CN$ (s. S. 151).

Anhydride. **Aethylenoxyd**, C_2H_4O (*Wurtz*), entsteht durch Destillation von Glycolchlorhydrin mit Kalilauge. Ist eine bei 13,5° siedende, ätherisch riechende, bewegliche Flüssigkeit vom specif. Gew. <1, die sich mit Wasser mischt und damit allmählich zu Aethylenglycol vereinigt. Desgleichen verbindet es sich mit Säuren zu Chlorhydrinen resp. Monoestern des Glycols. Diese Verwandtschaft zu Säuren ist so stark, dass es einen ausgeprägten basischen Charakter besitzt und demgemäss die Hydrate der Schwermetalle aus ihren Salzen fällt. Isomer mit Acetaldehyd.

Mit Glycol vereinigt sich das Aethylenoxyd zu den sogenannten *Polyglycolen*, z. B. **Diäthylenglycol**, $C_2H_4(OH)—O—C_2H_4(OH)$.

Thioalkohole und Sulfide der Glycolreihe existiren, z. B.: **Glycolmercaptan** (1, 2-Aethandithiol), $C_2H_4(SH)_2$, und **Aethylenmonothiohydrat**, $C_2H_4(OH)(SH)$. **Thiodiglycolchlorid**, $S(C_2H_4Cl)_2$, ist eine äusserst giftig wirkende Flüssigkeit.

Amine der zweiwerthigen Alkohole

können sich vom Glycol entweder durch einmaligen oder zweimaligen Austausch von Hydroxyl gegen Amid ableiten:

$C_2H_4\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix}$ Oxäthylamin $C_2H_4\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$. Aethylendiamin

In ersterem Falle entstehen *einwerthige*, sauerstoffhaltige (primäre) Amine, welche gleichzeitig noch Alkoholcharakter besitzen, in letzterem *zweiwerthige*, sauerstofffreie, dem Aethylamin völlig analoge (primäre) Basen, „Diamine“. Man kann diese Verbindungen natürlich auch von einem resp. zwei Molecülen Ammoniak durch Austausch von Wasserstoff gegen $(C_2H_4.OH)'$ = „Oxäthyl“, resp. gegen $(C_2H_4)''$ ableiten:

$N\begin{cases}H\\H\\(C_2H_4.OH)'\end{cases}$ $N_2\begin{cases}H_2\\H_2\\(C_2H_4)''\end{cases}$

Letztere Anschauungsweise lässt auch die Existenz von secundären und tertiären Basen, z. B. von:

$N\begin{cases}H\\(C_2H_4.OH)_2\end{cases}$ und $N(C_2H_4.OH)_3$,
Di- und Trioxäthylamin

$N_2\begin{cases}H_2\\(C_2H_4)_2''\end{cases}$ und $N_2(C_2H_4)_3''$,
Di- und Triäthylendiamin

ferner von quaternären Ammoniumbasen, auch solchen, die noch einwerthige Alkoholradicale enthalten, voraussehen, z. B.:

$N\begin{cases}(CH_3)_3\\(C_2H_4.OH)\\OH\end{cases}$ (Cholin).

Derartige Basen existiren. Sie zeigen je nach ihrer Constitution das Verhalten von primären, secundären etc. Aminen, resp. von Ammoniumbasen. Demgemäss vermag z. B. Aethylen-

diamin sowohl mit den Halogenverbindungen der einwerthigen Alkoholradicale, als auch mit Aethylenbromid (s. u.) zu reagiren.

Die sauerstoffhaltigen Basen Oxäthylamin etc. nennt man „*Oxyalkylbasen*“ oder „*Hydramine*“, auch *Alkine*, nach *Ladenburg*, B. **22**, 2583, welcher die Carbinolgruppe $\equiv C(OH)$ hier als „*Alkin*“ bezeichnet und z. B. die Verbindung $N(C_2H_5)_2-CH_2-CH_2(OH)$ „Diäthylmethylinalkin“ nennt.

Werden endlich in einem Molecül Ammoniak zwei Wasserstoffatome durch das zweiwerthige Alkoholradical ersetzt, so entstehen die „*Imine*“, z. B. Pentamethylenimin, $(C_5H_{10})''NH$ (siehe Piperidin).

Die **Bildungsweisen** sind meist analog denjenigen der einwerthigen Alkoholbasen:

1) Durch Erhitzen von Aethylenbromid etc. mit alkoholischem Ammoniak auf 100° (*Hofmann*):

$$C_2H_4Br_2 + 2NH_3 = C_2H_4(NH_2)_2 + 2HBr;$$
$$C_2H_4(NH_2)_2 + C_2H_4Br_2 = N_2H_2.(C_2H_4)_2 + 2HBr \text{ etc.}$$

Die gleichzeitig entstehenden primären, secundären und tertiären Basen kann man durch fractionirte Destillation trennen.

In analoger Weise erhält man bei Anwendung von Aethylenchlorhydrin etc. die Oxyalkylbasen (s. o.), z. B.:

$$C_2H_4(OH)Cl + NH_3 = C_2H_4(OH)(NH_2) + HCl.$$

Mit Trimethylamin liefert das Aethylenchlorhydrin das salzsaure Salz des Cholins.

2) Aus den Nitrilen, $C_nH_{2n}(CN)_2$, entstehen durch Reduction, am besten mit metallischem Natrium in heisser alkoholischer Lösung, primäre Diamine:

$$\underset{\text{Aethylencyanid}}{C_2H_4(CN)_2} + 8H = C_2H_4(CH_2.NH_2)_2, = \underset{\text{Butylendiamin}}{C_4H_8(NH_2)_2}.$$

3) Durch directe Vereinigung von Ammoniak mit 1, 2 oder 3 Mol. Aethylenoxyd entstehen Hydramine (*Wurtz*), z. B.:

$$C_2H_4O + NH_3 = C_2H_4(OH)(NH_2).$$

Mit Trimethylamin liefert Aethylenoxyd das Cholin:

$$C_2H_4O + H_2O + N(CH_3)_3 = C_2H_4(OH)[N(CH_3)_3.OH].$$

Aethylendiamin (1, 2-Aethandiamin), $C_2H_4(NH_2)_2$, ist eine farblose, unzersetzt destillirbare Flüssigkeit von ammoniakähnlichem Geruch; S.-P. 123°.

Trimethylendiamin, $C_3H_6(NH_2)_2$, s. B. **17**, 1799. Liefert bei Abspaltung von Ammoniak **Trimethylenimin**, $C_3H_6:NH$ (Propanimin), eine piperidinähnliche Flüssigkeit vom S.-P. ca. 70° (B. **23**, 2727).

Tetramethylendiamin (1, 4-Butandiamin) *Putrescin*, *Butylendiamin*, $CH_2(NH_2)—CH_2—CH_2—CH_2(NH_2)$, entsteht nach Bildungsweise 2) aus Aethylencyanid und ferner z. B. bei der Fäulniss des Fleisches; auch aus Pyrrol. Es steht zu diesem als „*γ-Diamin*", d. i. Diamin eines γ-Glycols (S. 200), in näherer Beziehung und entsteht daraus durch Einwirkung von Hydroxylamin (wodurch zunächst ein Dioxim sich bildet) und nachherige Reduction (B. **22**, 1968).

Pentamethylendiamin, $CH_2(NH_2)—(CH_2)_3—CH_2(NH_2)$, *Cadaverin*, entsteht aus Trimethylencyanid, $CN—(CH_2)_3—CN$, durch Reduction, welches seinerseits aus Trimethylenbromid, $CH_2Br—CH_2—CH_2Br$, und Cyankalium dargestellt wird (*Ladenburg*). Farblose, syrupöse, in der Kälte krystallisirende Flüssigkeit von sehr ausgesprochenem Sperma- und Piperidingeruch, S.-P. 178 bis 179°. Ist von besonderem Interesse, weil es als δ-Diamin durch Ammoniakabspaltung synthetisch Piperidin, $C_5H_{11}N$, liefert.

Diäthylendiamin, $C_4H_{10}N_2$, bildet zerfliessliche Krystalle, Sm.-P. 104°, S.-P. 146°. Ist identisch mit *Piperazin* (s. d.) und besitzt daher die Constitutionsformel $C_2H_4<^{NH}_{NH}>C_2H_4$, d. h. eine „*ringförmige Atombindung*" (*Hofmann*, B. **23**, 3297).

Oxäthylamin (1, 2-Aethanolamin), **Dioxäthylamin** (s. a. *Knorr*, B. **22**, 2081) und die anderen Hydramine sind farblose, bei der Destillation sich zersetzende Basen.

Bromäthylamin, $CH_2Br—CH_2.NH_2$, ist das dem „Alkohol" Oxäthylamin entsprechende Bromhydrin. Es dient zu synthetischen Reactionen (vgl. B. **21**, 566; **22**, 1139).

δ-Chlorbutylamin und **ε-Chloramylamin**: B. **24**, 3231; **25**, 415.

Cholin (Aethyloltrimethylammoniumhydroxyd), *Bilineurin*, $N(CH_3)_3.(C_2H_4.OH)(OH) = C_2H_4<^{OH}_{N(CH_3)_3.OH}$ (*Strecker*), findet sich in der Galle (χολή, Galle), im Hirn und Eidotter etc., und ist darin, gebunden an Fettsäuren und Glycerinphosphorsäure, als Lecithin (s. d.) enthalten. Aus dem Sinapin (s. d.) entsteht es durch Kochen mit Alkalien („Sinkalin"). Findet sich ferner in der Häringslake, im Hopfen und Bier, in vielen Pilzen etc. Schwierig krystallisirende, an der Luft zerfliessliche und Kohlensäure anziehende, starke Base. Das salzsaure Salz hat die Formel $N(CH_3)_3(C_2H_4OH)Cl$. Nicht giftig.

Durch Oxydation mit conc. Salpetersäure entsteht das

Muscarin, $C_5H_{15}NO_3$, früher als $CH(OH)_2—CH_2—N(CH_3)_3.OH$ betrachtet (vgl. B. **27**, 166), eine äusserst giftige Base, welche im Fliegenschwamm, Agaricus muscarius, enthalten ist.

Durch Ueberführung des Cholins mittelst Jodwasserstoff in das Jodid, $N(CH_3)_3(C_2H_4J)J$, und Behandlung des letzteren mit

feuchtem Silberoxyd, ferner durch Fäulniss des Cholins entsteht das

Neurin, *Trimethylvinylammoniumoxydhydrat*, $N(CH_3)_3(C_2H_3)OH$ (*Hofmann*) (*νεῦρον*, Nerv), mit dem ungesättigten Radical „Vinyl", C_2H_3, eine dem Cholin sehr ähnliche, auch aus der Gehirnsubstanz darstellbare, nur in Lösung bekannte Base von sehr giftigen Eigenschaften. Es ist in Cholin überführbar; hierüber, sowie über Deriv. s. z. B. A. **267**, 249; **268**.

Viele dieser mehrwerthigen Basen sind bei der Eiweissfäulniss und in Leichen aufgefunden und als *Ptomaïne* bezw. *Toxine* bezeichnet worden (vgl. z. B. B. **19**, 2585 u. Eiweisskörper).

Schwefelsäure- und Schwefligsäure-Derivate des Glycols.

Methylendisulfosäure, *Methionsäure*, $CH_2(SO_3H)_2$ (Nadeln).
Oxymethylsulfosäure, $CH_2(OH)(SO_3H)$ (schwer krystallisirbar).
Aethylendisulfosäure, $C_2H_4(SO_3H)_2$ (dicke Flüssigkeit).
Oxyäthylsulfosäure, *Isäthionsäure*, $CH_2(OH)—CH_2(SO_3H)$.

Durch Behandeln von Alkohol mit Schwefelsäureanhydrid, auch durch directe Vereinigung des letzteren mit Aethylen entsteht **Carbylsulfat**, $C_2H_4S_2O_6$, eine zerfliessliche, krystallinische Masse, die sich mit Wasser sogleich verbindet zu *Aethionsäure* (s. f. S.). Letztere wird durch Kochen mit Wasser leicht in Schwefelsäure und Isäthionsäure verwandelt.

Die Isäthionsäure ist isomer mit der Aethylschwefelsäure, von ihr aber scharf durch ihre Nichtverseifbarkeit unterschieden. Sie entsteht auch durch Oxydation von Monothioäthylenglycol, $CH_2(OH)—CH_2.SH$, mit Salpetersäure, ist daher eine Sulfosäure (s. S. 115). Dicke Flüssigkeit, welche zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarren kann. Bildet beständige Salze, auch einen Aethylester etc.

Durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid entsteht das Chlorid, $C_2H_4.Cl.SO_2Cl$. Dieses zersetzt sich mit Wasser zu **Chloräthylsulfosäure**, $CH_2Cl—CH_2(SO_3H)$. Durch Umsetzung mit Ammoniak entsteht hieraus (*Kolbe*) das

Taurin, $C_2H_7NSO_3$ (*Gmelin*), welches in der Galle der Ochsen und vieler anderer Thiere (verbunden mit Cholsäure, als *Taurocholsäure*), auch in den Nieren, den Lungen etc. sich findet. Grosse monokline Prismen, in Alkohol unlöslich, in heissem Wasser leicht löslich; zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen. Es hat nach obiger Bildungsweise die Constitution $NH_2.CH_2—CH_2.SO_3H$, (Aminoäthansulfosäure). Dem entsprechend vereinigt es in sich die Eigenschaften eines alkoholischen Amins und einer Sulfosäure, ist daher zugleich Base und Säure, und vermag z. B. mit

Alkalien unbeständige Salze zu bilden, hingegen nicht mit Säuren; die Amid- und die Sulfogruppe im Molecül neutralisiren sich gewissermaassen gegenseitig, und so hat Taurin neutrale Reaction. Durch salpetrige Säure wird es als primäres Amin in Isäthionsäure übergeführt. Als Sulfosäure eines Alkohols wird es beim Kochen mit Alkalien und Säuren nicht verändert.

Homologe des Taurins sind synthetisch dargestellt.

Aethionsäure, $CH_2(O.SO_3H)-CH_2(SO_3H)$ (s. o.), ist ein Schwefelsäureester der Isäthionsäure, worin diese als Alkohol fungirt. Ihr Anhydrid ist das oben genannte Carbylsulfat.

B. Dreiwerthige Alkohole.

Dreiwerthig sind solche Alkohole, welche mit einer einbasischen Säure drei Reihen von Estern zu bilden vermögen, derart, dass sie zur Bildung des neutralen Esters drei Molecüle einer solchen Säure erfordern.

Man hat in ihnen drei Hydroxyle anzunehmen, so dass ihr chemischer Charakter bedingt ist dadurch, dass entweder nur ein oder zwei oder schliesslich alle drei Hydroxyle unter Bildung von Aethern, Estern, Aminen etc. in Reaction treten.

So existiren z. B. folgende drei Essigsäureglycerinester:

$C_3H_5\begin{cases}(OH)_2\\(O.C_2H_3O)\end{cases}$ Monoacetin $\qquad C_3H_5\begin{cases}(OH)\\(O.C_2H_3O)_2\end{cases}$ Diacetin $\qquad C_3H_5(O.C_2H_3O)_3$. Triacetin

Auch sind wieder, wie schon bei den zweiwerthigen Alkoholen, Verbindungen bekannt, welche an Stelle von Hydroxyl mehrere verschiedene Substituenten enthalten.

Die dreiwerthigen Alkohole sind farblose, dicke, in Wasser meistens leicht lösliche Flüssigkeiten von süssem Geschmack und hohem Siedepunkt. Ausser Glycerin kennt man manche ihm ähnliche kohlenstoffreichere Alkohole dieser Classe, z. B. **Pentaglycerin,** $CH_3-C[CH_2.OH]_3$, und selbst **Hendekaglycerin,** $C_{16}H_{34}O_3$.

Hingegen sind dreiwerthige Alkohole mit einem oder zwei Kohlenstoffatomen nicht bekannt, in Uebereinstimmung mit dem S. 140 und 197 Dargelegten; ein Kohlenstoffatom bindet also nur je ein Hydroxyl.

So ist die Verbindung $CH(OH)_3$ nicht existenzfähig. Derivate sind der **Orthoameisensäureester** (S. 158) und der **Orthoessigsäureester,** $CH_3-C(OC_2H_5)_3$ (flüssig, S.-P. 142°).

Glycerin (Propantriol), *Oelsüss*, $C_3H_5(OH)_3$ (*Scheele* 1779, Formel festgestellt: *Pelouze* 1836, Constitution: *Berthelot* u. *Wurtz*).

Synthese: Aus Glyceryltrichlorid, $C_3H_5Cl_3$ (s. S. 78), durch Erhitzen mit Wasser auf 170°:

$$CH_2Cl\text{–}CHCl\text{–}CH_2Cl + 3H_2O = CH_2(OH)\text{–}CH(OH)\text{–}CH_2(OH) + 3HCl.$$

Das Glyceryltrichlorid seinerseits erhält man aus dem synthetisch zugänglichen Isopropyljodid durch Ueberführung in Propylen, Addition von Chlor und Erhitzen des gebildeten Propylendichlorids mit Chlorjod (*Friedel* und *Silva*, Bull. Soc. Chim. 20, 98):

$$C_3H_6Cl_2 + Cl_2 = C_3H_5Cl_3 + HCl.$$

Die *Constitution* des Glycerins folgt aus dieser Synthese wie aus seiner Beziehung zur Tartronsäure (s. d.); die drei Hydroxyle sind auf die drei Kohlenstoffatome vertheilt.

Glycerin entsteht ferner durch Oxydation des Allylalkohols mit Kaliumpermanganat.

Darstellung. Zur Darstellung des Glycerins werden die in der Natur vorkommenden Fette oder Oele (S. 172), namentlich Olivenöl, durch überhitzten Wasserdampf, oder durch Erhitzen mit Kalk und Wasser (*Milly*), oder durch Erhitzen mit Schwefelsäure verseift (S. 84 und 172). Das Glycerin wird mit überhitztem Wasserdampf überdestillirt und durch partielle Condensation der Dämpfe unter Anwendung von Thierkohle gewonnen.

Eigenschaften. Dicker, farbloser Syrup vom spec. Gew. 1,27. Erstarrt in starker Kälte zu candiszuckerartigen Krystallen vom Schmelzpunkt + 20°. Siedet bei 290°, ist aber in unreinem Zustande nur im luftverdünnten Raume unzersetzt destillirbar. Sehr hygroskopisch; mischt sich mit Wasser und Alkohol in jedem Verhältnisse. In Aether ist es unlöslich.

Verwendung. Bei der Fabrikation von Liqueuren, Fruchtconserven (Kunstwein etc.); zu nicht trocknenden Stempelfarben, zu Seifen; mit Leim gemischt zu Buchdruckerwalzen; äusserlich als Heilmittel; zumal aber zur Nitroglycerindarstellung und in der Farbenindustrie.

Verhalten: 1) Bildet mit Alkalien und anderen Metallhydroxyden lösliche, leicht rückwärts zersetzbare Alkoholate.

2) Giebt durch Austausch der typischen Wasserstoffatome gegen Alkyl Aether, z. B. Monoäthylin, $C_3H_5(OH)_2(OC_2H_5)$, und Triäthylin, $C_3H_5(OC_2H_5)_3$, unzersetzt siedende Flüssigkeiten.

3) Bildet als Alkohol die mannigfaltigsten Ester; so mit Schwefelsäure die leicht verseifbare Glycerinschwefelsäure,

$C_3H_5(OH)_2(O.SO_3H)$; mit Phosphorsäure die Glycerinphosphorsäure, $C_3H_5(OH)_2(O.PO_3H_2)$; mit Salpetersäure das Nitroglycerin (s. f. S.); mit Salzsäure die Chlorhydrine; mit den höheren Fettsäuren die Fette (s. S. 172).

Verhalten gegen Jod und Phosphor siehe S. 74.

4) Liefert durch Austausch von OH gegen SH oder NH_2 Verbindungen von Mercaptan- resp. Amincharakter.

5) Liefert durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser Acroleïn (s. S. 147); von 1 Mol. Wasser (indirect) Glycidalkohol (Glycid), $C_3H_6O_2$ (s. u.).

6) Oxydation führt je nach den Bedingungen zu Glycerinaldehyd, Glycerinsäure, Tartronsäure, Mesoxalsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Blausäure, Essigsäure, Ameisensäure. Halogene oxydiren, substituiren nicht.

7) Durch gewisse Spaltpilzgährungen (s. B. **16**, 844) liefert es Normalbutylalkohol und Buttersäure.

Derivate des Glycerins.

Chlorhydrine (Chlorwasserstoffester). Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff entstehen die **Mono-** und **Di-**, daraus durch Phosphorpentachlorid das **Trichlorhydrin.** Die beiden ersteren existiren in je zwei isomeren Modificationen.

Das α-Monochlorhydrin, $CH_2(OH)—CH(OH)—CH_2Cl$ (3-Chlor-1, 2-Propandiol), entsteht auch aus Epichlorhydrin und Wasser; α-Dichlorhydrin, $CH_2Cl—CH(OH)—CH_2Cl$, aus Epichlorhydrin und Salzsäure; β-Monochlorhydrin, $CH_2(OH)—CHCl—CH_2(OH)$, und β-Dichlorhydrin, $CH_2(OH)—CHCl—CH_2Cl$, aus Allylalkohol durch Addition von unterchloriger Säure resp. Chlor.

Die Chlorhydrine sind in Wasser mehr oder weniger leicht, in Alkohol und Aether leicht lösliche, niedriger als Glycerin siedende Flüssigkeiten. Sie können auch als gechlorte Propylenglycole bezw. Propylalkohole (das Trichlorhydrin, $C_3H_5Cl_3$, als dreifach gechlortes Propan (s. S. 78) aufgefasst werden, und werden durch Rückwärtssubstitution demnach in die entsprechenden chlorfreien Alkohole (resp. Propan) verwandelt.

Glycidverbindungen. Durch Wasseraustritt leitet sich aus dem Glycerin eine Verbindung ab, welche die Eigenschaften des Aethylenoxyds und eines einwerthigen Alkohols in sich vereinigt, der **Glycidalkohol**, $CH_2\overset{O}{\diagup\!\!\!\!\diagdown}CH-CH_2.OH, = C_3H_5O.OH.$

Man erhält denselben z. B. aus α-Monochlorhydrin durch Abspaltung von Chlorwasserstoff mittelst Baryt (so wie Aethylenchlorhydrin das Aethylenoxyd liefert). Farblose, bei 162° siedende, mit

Wasser, Alkohol und Aether mischbare Flüssigkeit, welche sich mit Wasser wieder zu Glycerin, mit Chlorwasserstoff zu Chlorhydrin vereinigt und als Alkohol Aether, Ester (Glycidester) etc. bildet. Reducirt ammoniakalische Silberlösung. Ist isomer mit Propionsäure. Sein Chlorwasserstoffester ist das

Epichlorhydrin, $C_3H_5O.Cl$, eine dem Monochloraceton isomere, in Wasser unlösliche, leicht bewegliche Flüssigkeit von Chloroformgeruch, Siedepunkt 117°, welche aus den beiden Dichlorhydrinen durch Chlorwasserstoffabspaltung entsteht und wieder Chlorwasserstoff etc. zu addiren vermag. Ist auch isomer mit Propionylchlorid (S. 186).

Salpetersäureester. **Nitroglycerin,** *Trinitrin,* $C_3H_5(O.NO_2)_3$. Entsteht aus Glycerin durch Behandeln mit einem kalten Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure. Es ist ein farbloses, in Wasser unlösliches Oel von süssem, brennend gewürzhaftem Geschmack. Giftig. Spec. Gew. 1,6. In der Kälte fest (Sm.-P. 13°). Verbrennt ohne Explosion, explodirt aber bei raschem Erhitzen, wie durch Schlag oder Stoss mit furchtbarer Heftigkeit (*Nobel's* Sprengöl). In Kieselguhr aufgesaugt (3:1) bildet es den Dynamit (*Nobel* 1867), der gegen Stoss etc. unempfindlich ist (B. 9, 1802), durch Knallquecksilber aber aufs Heftigste explodirt. — Wird durch Alkali oder Schwefelammon verseift.

Ester organischer Säuren. **Monoformin,** $C_3H_5(OH)_2(O.CHO)$ (s. S. 164), ist eine ölige, in Wasser lösliche, leicht verseifbare Flüssigkeit, welche beim Erhitzen Allylalkohol (s. S. 96) liefert.

Die *Acetine* (S. 206), z. B. **Diacetin,** $C_3H_5(OH)(OC_2H_3O)_2$, sind hochsiedende, in Wasser und Aether lösliche Flüssigkeiten, die synthetisch erhaltbar sind und technische Verwendung zum Lösen aufzudruckender basischer Farbstoffe finden.

Mono-, Di- und Tripalmitin, $C_3H_5(OH)_2(O.C_{16}H_{31}O)$ etc., sind synthetisch darstellbare, bei fast gleichen Temperaturen (58°, 59°, 66°) schmelzende Massen. Das Tripalmitin ist aus Palmöl (s. S. 172) darstellbar und bildet wie das **Tristearin,** Sm.-P. 72°, perlmutterglänzende Blättchen; hingegen ist das **Triolein,** $C_3H_5(O.C_{18}H_{33}O)_3$, der Hauptbestandtheil des Olivenöls, ein erst bei −6° erstarrendes Oel. — Ueber pflanzliche und thierische Fette und Oele s. a. S. 172.

C. Vier- und höherwerthige Alkohole.

Vier-, fünf- und sechswerthige Alkohole sind solche, welche mit 4, 5 resp. 6 Molecülen einer einbasischen Säure zu einem

neutralen Ester zusammentreten, in deren Molecül mithin vier, fünf oder sechs alkoholische Hydroxyle anzunehmen sind.

Man erkennt die Werthigkeit eines zu untersuchenden Alkohols an der Anzahl der durch Erhitzen desselben mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron eintretenden Acetylgruppen, z. B.:

$$C_6H_8(OH)_6 + 6(C_2H_3O)_2O = C_6H_8(O.C_2H_3O)_6 + 6C_2H_4O_2.$$

Man kann auch den Ester des betreffenden Alkohols mit einer halogenhaltigen Säure (besonders geeignet ist Brombenzoësäure) darstellen und aus dem ermittelten Bromgehalt des Esters die Anzahl der eingetretenen Säurereste, d. i. der ersetzten Hydroxyle, ableiten.

Die höherwerthigen Alkohole sind meist feste, krystallisirte, nicht unzersetzt flüchtige Verbindungen von süssem Geschmack. Sie stehen überhaupt in naher Beziehung zu den Kohlenhydraten (s. d.), unterscheiden sich aber dadurch, dass sie alkalische Kupferoxydlösung nicht reduciren (ausgenommen Dulcit). Ihre Derivate sind denjenigen des Glycols und Glycerins ganz analog. Sie finden sich z. Th. in der Natur und entstehen durch Reduction der zugehörigen zuckerähnlichen Aldehyde oder Zuckerarten und der entsprechenden einbasischen Oxysäuren (Mannonsäure etc.) mittelst Natriumamalgam (*E. Fischer*, B. **22**, 2204).

Umgekehrt gehen die mehrwerthigen Alkohole durch vorsichtige Oxydation mit Bromwasser zunächst in jene Zucker, dann in die Säuren über. Sie geben ferner mit Benzaldehyd Verbindungen, welche zur Isolirung Verwendung finden (vgl. B. **24**, R. 151).

Ihre **Constitution** bestimmt sich dadurch, dass nach der S. 140, 197 etc. besprochenen Gesetzmässigkeit nicht mehr als eine Hydroxylgruppe an je ein Kohlenstoffatom ohne sofortige Wasserabspaltung gebunden sein kann, so dass ein vierwerthiger Alkohol mindestens vier, ein sechswerthiger Alkohol mindestens sechs Kohlenstoffatome enthalten muss. Demgemäss hat der wichtigste vierwerthige Alkohol, der Erythrit, $C_4H_{10}O_4$, $= C_4H_6(OH)_4$, die Formel:

$$CH_2(OH)—CH(OH)—CH(OH)—CH_2(OH),$$

der niedrigste sechswerthige Alkohol, Mannit, $C_6H_{14}O_6$, $= C_6H_8(OH)_6$, die Formel $CH_2OH.[CH(OH)]_4.CH_2OH$. Diese niedrigsten, nach der Theorie existenzfähigen Alkohole sind gleichzeitig die einzigen, welche grössere Wichtigkeit besitzen.

1. Vierwerthige Alkohole. Als Ester des hypothetischen Alkohols, $C(OH)_4$, welcher als normales Hydrat der Kohlensäure (Orthokohlensäure) betrachtet werden kann, aber nicht existenzfähig ist, ist der **„Orthokohlensäureäthylester“**, *Basset's* Kohlensäureäther,

$C(OC_2H_5)_4$, zu betrachten, eine ätherisch riechende Flüssigkeit vom S.-P. 159°.

Erythrit (Butantetrol), *Phycit*, $C_4H_6(OH)_4$ (*Stenhouse*), kommt frei in Protococcus vulgaris, und gebunden an Orsellinsäure als Ester (Erythrin) in vielen Flechten und einigen Algen vor. Entsteht synthetisch aus Crotonylen, ähnlich wie Glycol aus Aethylen. Grosse quadratische, in Alkohol schwer, in Aether nicht lösliche Krystalle. Sm.-P. 112°; S.-P. gegen 330°. Beim Erwärmen mit Jodwasserstoff liefert er secundäres Butyljodid (S. 93, nach S. 71, 3b).

Pentaerythrit, $C(CH_2OH)_4$, synthetisch erhalten, A. **276**, 58.

2. Fünfwerthige Alkohole.

Pentoxypentan, *Arabit*, $C_5H_7(OH)_5$, entsteht aus Arabinose durch Reduction mit Natriumamalgam. Feine Prismen oder Nadeln von süssem Geschmack. Sm.-P. 102°. Isomer sind:

Xylit, analog aus Xylose, und **Adonit** (in Adonis vernalis), aus Ribose entstehend; homolog:

Rhamnit, $C_5H_6(OH)_5CH_3$, aus Rhamnose; Sm.-P. 121°.

3. Sechswerthige Alkohole, *Hexite*. **Mannit** (Hexanhexol), $C_6H_{14}O_6$, $= C_6H_8(OH)_6$ (*Proust* 1800), kommt in den Pflanzen sehr häufig vor, so in der Lärche, in Viburnum Opulus, in der Sellerie, den Blättern von Syringa vulgaris, im Zuckerrohr, in Agaricus integer, im Roggenbrot, und zumal in der Mannaesche, Fraxinus ornus, deren eingetrockneter Saft die Manna bildet. Kann aus Traubenzucker, besser Fruchtzucker, von denen er sich durch einen Mehrgehalt von zwei Atomen Wasserstoff unterscheidet, durch Reduction vermittelst Natriumamalgam gewonnen werden:

$$C_6H_{12}O_6 + H_2 = C_6H_{14}O_6.$$

Feine Nadeln oder rhombische Prismen, in kaltem Wasser und kochendem Alkohol leicht löslich. Rechtsdrehend: „**d-Mannit**“. (Auch eine linksdrehende und eine inactive Modification sind bekannt: **l-** und **i-Mannit**; siehe Mannonsäure.) Sm.-P. 166°. Geht beim Erhitzen in Anhydride (Mannitan, $C_6H_{12}O_5$, und Mannid, $C_6H_{10}O_4$) über, ist aber im Vacuum unzersetzt flüchtig. Vorsichtige Oxydation führt zunächst in die entsprechende optische Modification der Fructose (B. **19**, 911) und Mannose (s. d.) über. Salpetersäure oxydirt zu Zuckersäure (s. d.); Jodwasserstoff reducirt zu secundärem Hexyljodid (S. 75).

Der Salpetersäureester, $C_6H_8(O.NO_2)_6$, **Nitromannit**, bildet glänzende Nadeln und ist explodirbar. Das **Acetat**, $C_6H_8(O.C_2H_3O)_6$, entsteht durch Essigsäureanhydrid.

Dulcit, *Melampyrin*, $C_6H_8(OH)_6$, stereoisomer mit Mannit und gleichfalls in der Natur weit verbreitet, so in Melampyrum- und Evo-

nymusarten; in der Dulcitmanna (Madagascar) etc. Entsteht aus Milchzucker und den Galactosen durch Natriumamalgam. Grosse monokline Prismen. Salpetersäure oxydirt zu Schleimsäure (s. diese). Jodwasserstoff reducirt Dulcit zu demselben Hexyljodid wie den Mannit. Dulcit ist optisch inactiv, in Folge des symmetrischen Aufbaues des Molecüles (wie inactive Weinsäure, s. d.). B. **24**, 528; **25**, 1248, 2564.

Sorbit, $C_6H_8(OH)_6 + \frac{1}{2}H_2O$. Stereoisomer mit Mannit. In den Vogelbeeren enthalten. Entsteht durch Reduction der d-Glucose wie (neben d-Mannit) des d-Fruchtzuckers. Farblose Krystalle. Liefert bei gemässigter Oxydation d-Glucose. Auf Zusatz von Borax schwach rechtsdrehend. Aus l-Gulose ist auch der l-Sorbit erhalten worden.

Weitere Isomere: **Talit** (B. **27**, 1524); **Idit** (B. **28**, 1973). — Zur Isolirung der Hexite dient meist die Benzalverbindung (B. **27**, 3205).

Homolog ist der **Rhamnohexit**, $C_6H_7(OH)_6(CH_3)$. Vgl. B. **23**, 3102.

---

4. Sieben- bis neunwerthige Alkohole sind:

Perseït, *Mannoheptit*, $C_7H_{16}O_7$, welcher aus den Samen von Laurus Persea gewonnen wird und feine Nadeln bildet. Er ist synthetisch dargestellt worden (*E. Fischer*, B. **23**, 930); desgl. folgende:

Glucoheptit, Volemit (beide $C_7H_{16}O_7$); **Mannoctit, Glucooctit** (beide $C_8H_{18}O_8$); **Gluconononit** ($C_9H_{20}O_9$).

Oxydationsproducte der mehrwerthigen Alkohole.

So wie die einwerthigen Alkohole durch Oxydation, falls sie primär sind, in Aldehyde und Säuren, falls sie secundär sind, in Ketone mit gleich vielen Kohlenstoffatomen im Molecül übergehen, so leiten sich von den mehrwerthigen Alkoholen durch Oxydation *mehrwerthige Aldehyde, Ketone und mehrbasische Säuren* ab. So giebt das Glycol durch Oxydation den Aldehyd CHO–CHO, das Glyoxal, welches als ein „zweiwerthiger" Aldehyd oder „*Dialdehyd*" zu bezeichnen ist; ein zweiwerthiges Keton oder „*Diketon*" ist das Diacetyl, $CH_3–CO–CO–CH_3$ (s. u.), eine zweibasische Säure die Oxalsäure, COOH–COOH. Derartige zwei- und mehrwerthige Verbindungen stehen zu den einwerthigen in genau demselben Verhältniss, wie die mehrwerthigen Alkohole zu den einwerthigen.

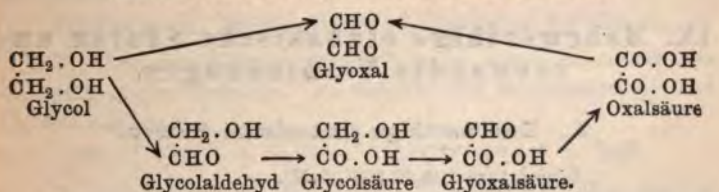
Durch Oxydation mehrwerthiger Alkohole entstehen aber nicht nur (resp. können entstanden gedacht werden) Aldehyde, Ketone und Säuren, sondern auch *zahlreiche Verbindungen, welche*

eine chemische Doppelnatur besitzen, insofern als sie in sich die Eigenschaften mehrerer dieser Körperclassen gleichzeitig vereinigen. Es sind dies die *Aldehydalkohole*, welche gleichzeitig Alkohol und Aldehyd sind, die *Ketonalkohole* (gleichzeitig Alkohol und Keton), *Alkoholsäuren* (gleichzeitig Alkohol und Säure), *Aldehydsäuren*, *Ketonsäuren* und *Ketonaldehyde.*

Eine Aldehydsäure z. B. vermag also einerseits als Säure Salze, Ester, Amide zu bilden, welchen die typischen Ester- etc. -Eigenschaften zukommen, andererseits als Aldehyd ammoniakalische Silberlösung zu reduciren, mit Natriumbisulfit sich zu verbinden, mit Hydroxylamin zu reagiren etc.

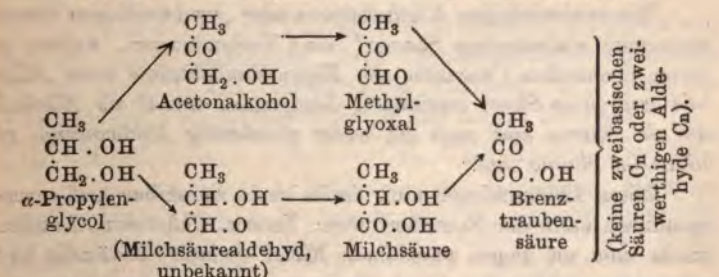
Uebersicht der Oxydationsproducte

a) Der zweiwerthigen diprimären Alkohole:



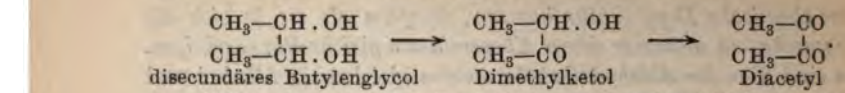
Mögliche Producte: zweiwerthige Aldehyde, zweibasische Säuren, Alkoholaldehyde, Alkoholsäuren, Aldehydsäuren.

b) Der zweiwerthigen primär-secundären Alkohole:



Mögliche Producte: Aldehydalkohole, Ketonalkohole, Ketonaldehyde, Alkoholsäuren, Ketonsäuren.

c) Der zweiwerthigen disecundären Alkohole: Ketonalkohole, Diketone (keine zweibasischen Säuren oder Alkoholsäuren C_n):



d) Der anderen zweiwerthigen Alkohole: leicht abzuleiten.

e) Die drei- und höherwerthigen Alkohole vermögen durch Oxydation die verschiedensten Producte, zumal höherwerthige Ketonalkohole, Alkoholsäuren, Ketonsäuren und mehrbasische Säuren zu liefern.

Demnach sind im Folgenden zu besprechen: die Aldehydalkohole, die Ketonalkohole, die mehrwerthigen Aldehyde und Ketone, die einbasischen Alkoholsäuren, Aldehydsäuren und Ketonsäuren, und die mehrbasischen Säuren.

Die wichtigsten unter diesen Verbindungen sind die mehrbasischen Säuren, die Ketonsäuren und die Alkoholsäuren; letztere seien aus Zweckmässigkeitsgründen vorangestellt.

IX. Mehrwerthige einbasische Säuren und verwandte Verbindungen.

A. Zweiwerthige einbasische Säuren.

Glycolsäure $CH_2(OH)(CO_2H)$,
Oxypropionsäuren $C_2H_4(OH)(CO_2H)$,
Oxybuttersäuren $C_3H_6(OH)(CO_2H)$,
Oxyvaleriansäuren $C_4H_8(OH)(CO_2H)$,
Oxycapronsäuren $C_5H_{10}(OH)(CO_2H)$, etc.

Die zweiwerthigen Alkoholsäuren oder „zweiwerthigen (zweiatomigen) einbasischen Säuren“ sind Verbindungen, welche in ihrem chemischen Charakter *die Eigenthümlichkeiten eines Alkohols und einer Säure vereinigen*, demgemäss *sowohl als Alkohole wie als Säuren und auch als beides gleichzeitig Abkömmlinge zu bilden im Stande sind.*

Diese Abkömmlinge sind theils leicht verseifbar und correspondiren dann den Säurederivaten: Estern, Chloriden, Amiden, theils sind sie gegen verseifende Mittel (relativ) beständig und entsprechen mithin den Alkoholderivaten: Aethern, Aminbasen etc. (siehe Tabelle S. 219).

Die Anfangsglieder der Reihe zweiwerthiger einbasischer Säuren, gleichzeitig die wichtigsten: die Glycolsäure und die Milchsäuren, sind dickflüssige Syrupe, welche im Exsiccator kry-

stallinisch erstarren und sich leicht unter Wasserabspaltung in Anhydride umwandeln.

Sie sind beim Erhitzen nicht unzersetzt flüchtig. In Wasser, meist auch in Alkohol und Aether, sind sie leicht löslich.

Man nennt sie *zweiwerthig*, da sie durch Oxydation der zweiwerthigen Alkohole entstehen können und nach der Theorie zwei Hydroxyle enthalten. Als Säuren sind sie *einbasisch*. Man nennt sie auch vielfach *Oxysäuren*, *Oxyfettsäuren*, da sie sich von den Fettsäuren durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen Hydroxyl, mithin in analoger Weise wie die Alkohole von den Kohlenwasserstoffen ableiten:

CH_3–CO_2H, Essigsäure; $CH_2(OH)$–CO_2H, Oxyessigsäure.

Man kann sie auch als *Carbonsäuren der einwerthigen Alkohole* betrachten, z. B. Milchsäure, $C_2H_4(OH)CO_2H$, als Aethylalkoholcarbonsäure.

Bildung. 1. Durch gemässigte *Oxydation* der Glycole.

2. Aus den *Monohalogen-Fettsäuren* durch Austausch des Halogens gegen Hydroxyl. So entsteht aus Monochloressigsäure die Glycolsäure:

$$CH_2Cl.CO_2H + H_2O = CH_2(OH).CO_2H + HCl.$$

Je nach Stellung des Halogens zum Carboxyl zeigt diese Reaction verschiedenen Verlauf (s. S. 180).

Auch aus *ungesättigten Säuren* sind durch Kochen mit Natronlauge unter Anlagerung der Elemente des Wassers Oxysäuren erhalten worden.

3. Aus den um ein Kohlenstoffatom ärmeren *Aldehyden* und *Ketonen* durch Darstellung ihrer *Cyanwasserstoff*verbindungen (S. 142 und 151) und Verseifung der letzteren. So entsteht aus dem Aldehyd Aethylidencyanhydrin und daraus Milchsäure:

$$CH_3.CH(OH)(CN) + 2H_2O = CH_3.CH(OH).CO_2H + NH_3.$$

Da die Aldehyde und Ketone aus den betreffenden Alkoholen leicht zugänglich sind, so hat man in dieser Reaction ein Mittel, aus den Alkoholen $C_nH_{2n+1}(OH)$ die Säuren $C_nH_{2n}(OH)(CO_2H)$ darzustellen, d. h. in sie ein Carboxyl an Stelle von Wasserstoff einzuführen (wichtige Synthese).

4. Aus den *Glycolcyanhydrinen* durch Verseifung; so entsteht aus Aethylencyanhydrin (S. 201) Aethylenmilchsäure:

$$CH_2(OH)–CH_2.CN + 2H_2O = CH_2(OH)–CH_2–CO_2H + NH_3.$$

Da die Cyanhydrine leicht aus den Glycolen erhalten werden können, so repräsentirt diese Bildung der Oxysäuren einen Austausch eines Hydroxyls der Glycole gegen Carboxyl und ist analog der Bildung der Essigsäure aus Methylalkohol.

5. Durch Reduction von *Aldehydsäuren* und *Ketonsäuren* (z. B. Milchsäure aus Brenztraubensäure, S. 222). Diese Reaction entspricht der Bildung der Alkohole aus Aldehyden oder Ketonen durch Reduction.

6. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf *Aminosäuren* (siehe Glycocoll). Dies ist eine der Bildung von Alkoholen aus Aminen correspondirende Reaction.

7. Durch *directe Oxydation* (Hydroxylirung) entstehen Oxysäuren aus Fettsäuren gleichen Kohlenstoffatomgehalts, wenn diese eine CH-gruppe, d. i. ein „*tertiäres*" Wasserstoffatom, enthalten:

$$\underset{\text{Isobuttersäure}}{(CH_3)_2:CH-CO_2H} + O = \underset{\alpha\text{-Oxyisobuttersäure}}{(CH_3)_2:C(OH)-CO_2H}.$$

Constitution und Isomerien. Als Oxyverbindungen der Fettsäuren können die Säuren der vorliegenden Reihe stets in gleich vielen isomeren Modificationen existiren, wie die Monohalogensubstitutionsproducte derselben. So giebt es eine Glycolsäure, analog der einen Monochloressigsäure, aber schon die Milchsäure ist in zwei isomeren Formen denkbar, welche beide existiren und der α- und β-Chlorpropionsäure (S. 178) entsprechen: α- und β-*Oxy*propionsäure:

$CH_3-CHCl-CO_2H$	$CH_3-CH(OH)-CO_2H$
α-Chlorpropionsäure	α-Oxypropionsäure; gew. Milchs.
$CH_2J-CH_2-CO_2H$	$CH_2(OH)-CH_2-CO_2H$
β-Jodpropionsäure	β-Oxypropions.; Aethylenmilchs.

Von den zwei Buttersäuren können sich der Theorie nach ableiten:

a) von der normalen Säure, $\overset{\gamma}{CH_3}-\overset{\beta}{CH_2}-\overset{\alpha}{CH_2}-CO_2H$:

eine α-, β- und γ-Oxybuttersäure;

b) von der Isobuttersäure, $\begin{matrix}\beta\,CH_3\\ \beta\,CH_3\end{matrix}\!\!>\!\overset{\alpha}{C}H-CO_2H$:

eine α- und eine β-Oxyisobuttersäure.

Die Constitution dieser Oxysäuren erschliesst sich oft schon aus ihrer Bildung. So zeigt die Bildung der gewöhnlichen Milchsäure nach 3. aus Aldehyd, CH_3-CHO, dass sie die Gruppe $CH_3-CH=$, „Aethyliden", enthält; sie heisst daher auch „*Aethylidenmilchsäure*". Hingegen ist die Bildung der β-Oxypropionsäure nach 4. aus Glycol mittelst des Glycolcyanhydrins ein Beweis dafür, dass sie die Gruppe $-CH_2-CH_2-$, „Aethylen", enthält; daher der Name „*Aethylenmilchsäure*".

Auch das Verhalten der Oxysäuren giebt meist über ihre Constitution Aufschluss. Lassen sie sich z. B. zu zweibasischen Säuren (die zwei Carboxyle enthalten) oxydiren, so müssen sie eine primäre Alkoholgruppe $-CH_2.OH$, enthalten, da nur eine solche durch Oxydation neues Carboxyl liefert. Die Aethylenmilchsäure ist also eine „primäre" Alkoholsäure. Ihr Isomeres, die Aethylidenmilchsäure, ist analog eine „secundäre" Alkoholsäure, während die α-Oxyisobuttersäure (s. oben) eine „tertiäre" Alkoholsäure ist, d. h. Säure und tertiärer Alkohol gleichzeitig.

Verhalten. 1. Der chemische Doppelcharakter der Oxysäuren wird bei der Glycolsäure näher erläutert werden. Als Säuren bilden sie Salze, Ester, Amide; als Alkohole Aether, Amine etc. Unter diesen Derivaten verdienen besonderes Interesse die alkoholischen Amine der Säuren, die sogenannten *Aminosäuren* oder *Amidosäuren*. Siehe Glycocoll, S. 219.

2. Die Oxysäuren bilden verschiedene Arten von *Anhydriden* (s. S. 219), nämlich a) als Alkohole; b) ein Molecül als Alkohol bildet mit einem zweiten Molecül als Säure unter Wasseraustritt einen Ester; c) eine solche Esterbildung geht zum zweiten Male vor sich; d) ein Molecül verliert Wasser unter Bildung eines inneren Anhydrids (Esters), eines sogenannten *Lactons* (s. S. 225).

3. Oxydationsproducte s. S. 213 und im speciellen Theil.

4. So wie die Alkohole durch Wasserabspaltung in Olefine, so können manche (besonders die β-) Oxysäuren analog in ungesättigte einbasische Säuren übergehen (siehe Hydracylsäure, S. 224).

5. Durch Halogen tritt nicht Substitution, sondern Oxydation ein.

6. Erhitzen mit Jodwasserstoff bildet die zugehörigen Fettsäuren (so wie Alkohole durch Jodwasserstoff in Kohlenwasserstoffe übergehen).

7. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure tritt bei den α-Oxysäuren Abspaltung von Ameisensäure und Rückbildung des nach Bildungsweise 3. zu Grunde liegenden Aldehyds oder Ketons ein. Die β-Oxysäuren hingegen zerfallen dabei — wie auch beim Erhitzen für sich — in Wasser und Säuren der Acrylsäurereihe. Auch unterscheiden sich die α-, β-, γ- etc. -Oxysäuren durch die Leichtigkeit, mit welcher sie Anhydride (Lactone, s. u.) bilden.

Glycolsäure, Oxyessigsäure.

Glycolsäure (Aethanolsäure), $CH_2(OH)—CO.OH$ (*Strecker* 1848). *Vorkommen*: in den unreifen Weintrauben, den Blättern des wilden Weins etc.

Bildung (s. a. S. 215). 1. Durch Oxydation des Glycols mit verdünnter Salpetersäure (*Wurtz*).

2. Durch Oxydation des Alkohols mittelst verdünnter Salpetersäure (*Debus*), neben Glyoxal und Glyoxalsäure; ferner bei der Oxydation von Glucosen durch Silberoxyd (Ann. **205**, 193).

3. Durch Reduction der Oxalsäure mit Zink und Schwefelsäure.

4. Aus Formaldehyd synthetisch nach Bildungsweise 3, S. 215.

5. *Darstellung* aus Monochloressigsäure nach S. 215, schon beim Kochen mit Wasser (A. **200**, 76; B. **26**, R. 606).

Eigenschaften. Farblose, luftbeständige Nadeln oder Blätter, in Wasser sehr leicht löslich, auch in Alkohol und Aether. Sm.-P. 80°. Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure. Die Alkalisalze sind zerfliesslich, das Calciumsalz in Wasser schwer löslich, desgleichen das blaue Kupfersalz.

Derivate (s. Tab. S. 219). Die Glycolsäure bildet als Säure Salze, Ester, z. B. Glycolsäureäthylester, ein Chlorid, Glycolsäurechlorid, und ein Amid, Glycolamid, welche alle leicht, zum Theil schon beim Erwärmen mit Wasser, verseift werden. Diese Derivate haben alle noch Alkoholcharakter. Bildet hingegen die Glycolsäure als Alkohol Derivate, so vereinigen sich umgekehrt in diesen die Eigenschaften der bezüglichen Alkoholderivate mit denen einer Säure, da alsdann das alkoholische Hydroxyl der Gruppe $-CH_2.OH$ in Reaction tritt, während die Carboxylgruppe unverändert bleibt. Solche Derivate sind entweder Aether, wie die Aethylglycolsäure (s. Tab.), oder z. B. Amine, wie das Glycocoll, und als Alkoholderivate nicht verseifbar; oder es sind Ester des „Alkohols Glycolsäure", z. B. Acetylglycolsäure, $CH_2(O.C_2H_3O)—CO_2H$, oder Monochloressigsäure (= Salzsäureester der Glycolsäure), und dann natürlich verseifbar. Diese letzteren Verbindungen haben noch Säurecharakter und bilden daher ihrerseits wieder Ester, Chloride, Amide, welche stets durch Verseifung leicht in sie zurückverwandelt werden. — Eine Uebersicht über die wichtigsten Derivate der Glycolsäure bietet die folgende Tabelle:

Säurederivate	Alkoholderivate	Gemischte Derivate
$CH_2(OH)—CO.ONa$, Glycolsaures Natron.		$CH_2(ONa)—CO.ONa$, Dinatriumglycolat, zerf. durch Wasser in neutr. Salz u. Aetznatron.
$CH_2(OH)—CO.OC_2H_5$, Glycolsäureäthylester. Flüss., S.-P. 160°.	$CH_2(OC_2H_5)—CO.OH$, Aethylglycolsäure. Flüss., S.-P. 206°.	$CH_2(OC_2H_5)–CO(OC_2H_5)$, Aethylglycolsäureäthylester. Flüss., S.-P. 152°.
$CH_2(OH)—CO.Cl$, Glycolsäurechlorid. Oel, nicht unzersetzt flüchtig.	$CH_2Cl—CO.OH$, Monochloressigsäure.	$CH_2Cl—COCl$, Monochloracetylchlorid. Flüss., S.-P. 120°, stechend riechend.
$CH_2(OH)—CO.NH_2$, Glycolamid. Kryst., Sm.-P. 120°; keine Salze mit Basen.	$CH_2(NH_2)—CO.OH$, Glycocoll, (s. u.) kryst., Sm.-P. 236°. Salze mit Basen und Säuren.	$CH_2(NH_2)—CO(NH_2)$, Glycocollamid. Kryst.

Zu den Verbindungen der zweiten Verticalreihe gehört auch z. B. die **Thioglycolsäure** (1-Aethanthiol-2-säure), $CH_2(SH)—CO.OH$ (gleichzeitig Säure und Mercaptan), zu jenen der dritten gemischte Verbindungen, wie $CH_2(NH_2)—CO(OC_2H_5)$ (s. Glycocoll). Wie leicht einzusehen, sind die neben einander stehenden Derivate der ersten und zweiten Verticalreihe stets einander isomer.

Anhydride der Glycolsäure. 1. **Diglycolsäure,** $C_4H_6O_5$, gleich $O(CH_2—CO.OH)_2$, Alkoholanhydrid. Aus Monochloressigsäure z. B. beim Kochen mit Aetzkalk zu erhalten. Grosse rhombische Prismen. Wird als Alkoholäther beim Kochen mit Alkalien nicht verseift, hingegen beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 120°. Zweibasische Säure, welche als solche wieder ein Anhydrid giebt, das

2. **Diglycolsäureanhydrid,** $C_4H_4O_4 = O(CH_2—CO)_2O$ (gleichzeitig Alkohol- und Säureanhydrid; isomer mit 4).

3. **Glycolsäureanhydrid,** $C_4H_6O_5 = CH_2(OH)–CO.O(CH_2–CO.OH)$, Esteranhydrid, entsteht beim Erhitzen der Glycolsäure auf 100°. Beim Kochen mit Wasser wieder zu hydratisiren.

4. **Glycolid,** $C_4H_4O_4 = \begin{matrix} CH_2.CO.O.CH_2.CO.O \\ \hline \end{matrix}$ (zweites Estersäureanhydrid), isomer mit 2 (und mit Fumarsäure), entsteht beim Destilliren von bromessigsaurem Natrium im Vacuum. Glänzende Blätter, Sm.-P. 87°; hydratisirbar, polymerisirbar zu **Polyglycolid.**

Glycocoll (Aminoäthansäure), *Glycin*, *Amidoessigsäure*, $CH_2(NH_2)—CO.OH$ (*Braconnot* 1820). Ist der einfachste Repräsentant der wichtigen Classe der „*Aminosäuren*“ (früher

„*Amidosäuren*"), welche so genannt werden, weil sie sich von den Fettsäuren durch Austausch eines Wasserstoffatoms des Kohlenwasserstoffradicals gegen die Amino- oder Amidogruppe ableiten: $CH_3.CO_2H$, Essigsäure; $CH_2(NH_2)(CO_2H)$, Aminoessigsäure.

Seine Bildungsweisen schliessen zugleich diejenigen der anderen Aminosäuren ein.

Bildung. 1. Aus Monochloressigsäure durch concentrirtes Ammoniak (*Heintz*, A. **122**, 261; *Kraut*, A. **266**, 292):

$$CH_2Cl—CO_2H + 2NH_3 = CH_2(NH_2)—CO_2H + NH_4Cl.$$

Daneben entstehen Di- und Triglycolamidsäure, $NH(CH_2—CO_2H)_2$, und $N(CH_2—CO_2H)_3$.

2. Beim Kochen von Leim mit Alkalien oder Säuren.

3. Bei der Spaltung der Hippursäure (Benzoylglycocoll, s. d.) durch Salzsäure, neben Benzoësäure.

4. Bei analoger Spaltung der Glycocholsäure (s. d.), neben Cholsäure.

5. Aus Cyankohlensäureäther durch nascirenden Wasserstoff, und aus Cyan durch Jodwasserstoff:

$$CN—CN + 2H_2 + 2H_2O = CH_2(NH_2)—CO.OH + NH_3.$$

6. Aus Isonitrosofettsäuren durch Reduction, s. S. 181.

7. Homologe des Glycocolls entstehen durch Behandeln des Aethylidencyanhydrins etc. mit Ammoniak, oder der Aldehydammoniake mit Cyanwasserstoff; die hierdurch zuerst gebildeten Aminocyanide, z. B. $CH_3—CH(NH_2)(CN)$, werden durch Kochen mit Salzsäure zu Aminosäuren verseift.

Eigenschaften. Das Glycocoll bildet farblose, grosse rhombische, in Wasser leicht lösliche Säulen, die in absolutem Alkohol und Aether unlöslich sind. Sie schmecken süsslich, daher der Name „Leimzucker" oder Glycocoll (*γλυκύς*, süss, *κόλλα*, Leim). Schmilzt bei 236° unter starker Zersetzung.

Verhalten. Das Glycocoll, wie alle Aminosäuren, vereinigt in sich die Eigenschaften eines alkoholischen (nicht verseifbaren) Amins und einer Säure. Es kann als carboxylirtes Methylamin, $NH_2.CH_2(CO_2H)$, aufgefasst werden. Es bildet daher sowohl mit Säuren wie mit Basen Salze, von denen das Kupfersalz [Glycocollkupfer, $(C_2H_4NO_2)_2Cu + H_2O$, blaue Nadeln] charakteristisch ist (erhalten durch Auflösen von Kupferoxyd in Glycocolllösung). Auch die meisten anderen Aminosäuren bilden derartige charakteristische Kupfersalze, die zu ihrer Abscheidung

dienen. Auch mit Salzen geht Glycocoll Verbindungen ein; als Säure bildet es einen Aethylester (der in Folge der Amidogruppe wieder ein Chlorhydrat giebt), ein Amid (s. Tab. S. 219) u. s. f. Durch Erhitzen mit Baryt wird es in Methylamin und Kohlensäure, durch salpetrige Säure in Glycolsäure übergeführt. Mit Eisenchlorid entsteht eine intensiv rothe Färbung.

Constitution. Im freien Glycocoll dürfte ein inneres Salz vorliegen, entsprechend der Formel $NH_3 . CH_2 . CO . O$ (s. Betaïn).

Alkylderivate des Glycocolls, alle synthetisch dargestellt, sind:

Methylglycocoll	Trimethylglycocoll	Acetylglycocoll
$CH_2—NH(CH_3)$	$CH_2—N(CH_3)_3>$	$CH_2—NH(C_2H_3O)$
$CO . OH$	$CO . O$	$CO . OH$
Sarkosin	**Betaïn**	**Acetursäure**
(Spaltungsprod. des Kreatins u. Caffeïns)	(in d. Runkelrübe, verwandt m. Cholin)	u. s. f.

Von den Amidosäuren leiten sich theoretisch durch Ersatz eines Wasserstoffs der Amidogruppe durch Hydroxyl ferner die *„Amidoxylsäuren"* ab, B. **26**, 1545; **28**, 2300.

Aus Glycocollester entsteht durch salpetrige Säure nach der Gleichung:

$$CO_2C_2H_5 . CH_2NH_2 + HONO = CO_2C_2H_5 . CH(N_2) + 2H_2O$$

Diazoessigäthylester, ein gelbes Oel, S.-P. 141° von äusserster Reactionsfähigkeit, wobei meist unter Stickstoffentwicklung zwei einwerthige Atome oder Gruppen eintreten; so liefert Jod: $CO_2C_2H_5 . CHJ_2$, Salzsäure: $CO_2C_2H_5 . CH_2Cl$, Wasser: $CO_2C_2H_5 . CH_2OH$. Hieraus folgt die Constitution $CO_2C_2H_5 . CH<\overset{N}{\underset{N}{\vdots}}$. Diazoessigester hat zur Synthese des Pyrazols (s. d.), sowie durch eine complicirtere Reaction zum **Hydrazin,** *Diamid*, $H_2N—NH_2$, bezw. dessen Hydrat geführt; mittelst des letzteren wurde die merkwürdige **Stickwasserstoffsäure,** N_3H, zuerst dargestellt (*Curtius*, J. pr. Ch. (2) **38**, 396; B. **29**, 759); s. a. u. Amidoguanidin.

Milchsäuren, $C_3H_6O_3$, $= C_2H_4(OH)(CO_2H)$.

(*Wislicenus*, Ann. **128**, 1; **166**, 3; **167**, 302, 346.)

Der Theorie nach (S. 216) können zwei structurisomere Milchsäuren existiren: die α- und die β-Oxypropionsäure oder Aethyliden- und Aethylenmilchsäure; beide sind bekannt.

Bildungsweisen: s. umstehende Tabelle.

Die Untersuchung der Milchsäuren und die Erkenntniss ihrer zweiwerthig-einbasischen Natur (früher wurden sie für zweibasisch gehalten) haben viel zur Annahme der Theorie der Atomverkettung beigetragen.

Bildungsweisen: (zu S. 221)	der Aethylidenmilchsäure	der Aethylenmilchsäure
1. Durch gemässigte Oxydation des	α-Propylenglycols $CH_3-CH(OH)-CH_2(OH)$	β-Propylenglycols $CH_2(OH)-CH_2-CH_2(OH)$
2. Durch Austausch von Halogen gegen Hydroxyl aus	α-Chlorpropionsäure $CH_3—CHCl—CO.OH$	β-Jodpropionsäure $CH_2J—CH_2—CO.OH$
3. Durch Verseifung (S. 215) des	Aldehydcyanhydrins $CH_3—CH(OH)—CN$	Aethylencyanhydrins $CH_2(OH)—CH_2—CN$
4. Durch Einwirkung von N_2O_3 auf	Alanin $CH_3-CH(NH_2)-CO.OH$	
5. Durch Reduction der	Brenztraubensäure $CH_3—CO—CO.OH$	
6. Durch	Milchsäuregährung des Zuckers etc.	

Von der Aethylidenmilchsäure können, da sie ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, nach der Theorie von *Le Bel* und *van't Hoff* (S. 40) zwei stereoisomere Modificationen auftreten, eine links- (l-) und eine rechts(d-)drehende, durch deren Vermischung eine dritte, optisch inactive (i- oder dl-) Form hervorgeht. Die beiden letzteren sind schon lange bekannt; neuerdings wurde auch die l-Milchsäure aufgefunden und dadurch die Theorie von Neuem bestätigt.

1. **i-Aethylidenmilchsäure** (2-Propanolsäure), *gewöhnliche Gährungsmilchsäure*, $CH_3—CH(OH)—CO_2H$. Entdeckt von *Scheele*. Als Oxypropionsäure erkannt von *Kolbe*. *Vorkommen* im Opium, im Sauerkraut, im Magensaft.

Die *Darstellung* beruht auf der sogenannten Milchsäuregährung des Zuckers (Milchzucker, Rohrzucker, Traubenzucker), sowie verwandter Substanzen (Gummi und Stärke), veranlasst durch die „*Milchsäurebacillen*“ (kurze Stäbchen, *Hüppe*). Die Gährung verläuft am besten bei 35 bis 45° und unter Zusatz von Kreide oder Zinkoxyd behufs Neutralisirung der gebildeten Säure. Die Säure wird dann z. B. aus dem Zinksalz durch Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt. Bei unreinem Aussaatmaterial (Käse z. B.) geht die gebildete Milchsäure durch andere Organismen später in Buttersäure über (S. 169).

Auch durch Erhitzen von Traubenzucker oder Rohrzucker mit Kalilauge (B. 15, 136) entsteht Milchsäure (ersterer steht zu ihr im Verhältniss scheinbarer Polymerie).

Die inactive Säure entsteht endlich durch Mischen gleicher Theile der beiden activen Modificationen. Bei Synthesen werden letztere zu gleichen Theilen gebildet, man erhält also die inactive Säure.

Eigenschaften. Sm.-P. 18°. Ist sehr hygroskopisch, bildet aber trotzdem merkwürdiger Weise beim Eindunsten der Lösung im Exsiccator unter Wasserabgabe, noch bevor alles Lösungswasser entfernt ist, etwas (festes) Milchsäureanhydrid, $C_6H_{10}O_5$ (s. u.). Der so erhaltene, nicht krystallisirende Syrup liefert bei raschem Fractioniren im Vacuum die reine Säure. Bei gewöhnlichem Druck erhitzt geht dieselbe theilweise in Lactid (s. u.) über, theilweise zerfällt sie in Aldehyd, Kohlenoxyd und Wasser. Desgleichen zerfällt sie beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° in Aldehyd und Ameisensäure:

$$CH_3—CH(OH)—CO_2H = CH_3—CHO + HCO_2H.$$

Durch concentrirte Schwefelsäure entsteht statt der letzteren Kohlenoxyd. Oxydation giebt Essigsäure und Kohlensäure; Bromwasserstoff führt in α-Brompropionsäure, Kochen mit Jodwasserstoff in Propionsäure selbst über.

Durch Krystallisation des Strychninsalzes (auch anderer Salze) wird die inactive in die activen Modificationen zerlegt. Desgleichen wird bei Aussaat von Penicillium glaucum in *i*-Milchsäure die *l*-Säure rascher assimilirt als die *d*-Säure und die inactive Säure somit rechtsdrehend (vgl. S. 39). Ueber eine umgekehrte Wirkung vgl. B. 26, R. 804.

Calciumlactat $(C_3H_5O_3)_2Ca + 5H_2O$, mikroskopische, zu Warzen vereinigte, rhombische Nadeln. — *Zinklactat*, $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$, glänzende Nadeln. — *Ferrolactat*, $(C_3H_5O_3)_2Fe + 3H_2O$, hellgelbe Nadeln; wird wie das Zinksalz in der Medicin verwendet.

Die *Derivate* der Milchsäure sind denjenigen der Glycolsäure (s. Tab. S. 219) völlig analog. So entspricht die Aethylmilchsäure, $CH_3—CH(OC_2H_5)—CO_2H$, eine dicke, saure, fast unzersetzt siedende[1]) Flüssigkeit, der Aethylglycolsäure; der Milchsäureäthylester (gleichfalls unzersetzt destillirbar) dem Glycolsäureäthylester; das Lactamid (Milchsäureamid),

$CH_3—CH(OH)—CO.NH_2$, dem Glycolamid; das

[1]) Durch Eintritt des Aethyls ist das Hydroxyl gewissermaassen in seiner Wirkung paralysirt; daher gleicht die Aethylmilchsäure weit mehr der Propionsäure als der Milchsäure.

Alanin, $CH_3—CH(NH_2)—CO.OH$, dem Glycocoll. Das Alanin entsteht nach S. 220 aus Aldehydammoniak und Cyanwasserstoff und bildet harte Nadeln von süsslichem Geschmack.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht das Lactylchlorid, $CH_3—CHCl—CO.Cl$ (S. 186), welches sich als Chlorid der α-Chlorpropionsäure mit Wasser zu letzterer und Salzsäure umsetzt. Die genannte Säure ist als Chlorwasserstoffester der Milchsäure aufzufassen.

Anhydride der Milchsäure: 1. **Lactylsäure**, Milchsäureanhydrid, $C_6H_{10}O_5$, analog Glycolsäureanhydrid, gelbe amorphe Masse; 2. **Lactid**, $C_6H_8O_4$, analog Glycolid, Tafeln, Sm.-P.125°; 3. **Dimilchsäure**, $C_6H_{10}O_5$, alkoholisches Anhydrid, analog Diglycolsäure.

2. **d-Aethylidenmilchsäure**, *Fleisch-* (*Para-*)*milchsäure* (*Liebig*); ist in der Fleischflüssigkeit und daher auch im Liebig'schen Fleischextract enthalten. Entsteht bei gewissen Gährungen. Ihre chemischen Eigenschaften sind fast vollkommen die gleichen, wie die der gewöhnlichen Milchsäure, z. B. die Fähigkeit, Lactid oder Aldehyd zu bilden; nur die Salze weichen etwas ab (Zinksalz: $+ 2H_2O$, viel leichter löslich; Calciumsalz: $+ 4H_2O$, schwerer löslich, als die entsprechenden gewöhnlichen Lactate).

3. **l-Aethylidenmilchsäure**, durch Rohrzuckergährung mittelst der „*l-Milchsäurebacillen*" erhalten (M. f. Ch. **11**, 551).

4. **Aethylenmilchsäure** (3-Propanolsäure), *Hydracrylsäure*, $CH_2(OH)—CH_2—CO.OH$ (*Wislicenus*, A. **128**, 1).

Syrupförmig. Enthält kein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Unterscheidet sich von der Milchsäure 1) durch ihr Verhalten bei der Oxydation, wobei sie Kohlensäure und Oxalsäure (nicht Essigsäure) liefert; 2) dadurch, dass sie beim Erhitzen keine Anhydride bildet, sondern in Wasser und Acrylsäure zerfällt: $CH_2(OH)—CH_2—CO.OH = CH_2=CH—COOH + H_2O$, daher der Name Hydracylsäure; 3) durch Löslichkeit und Krystallwassergehalt der Salze (*Zinksalz*: $+ 4H_2O$, in Wasser sehr leicht löslich; *Calciumsalz*: $+ 2H_2O$).

Oxybuttersäuren.

β-Oxybuttersäure, $CH_3—CH(OH)—CH_2—CO_2H$ (Syrup), ist verwandt mit Aldol (s. d.) und Acetessigsäure (s. d.). Eine optisch active (—) Modification ist im diabetischen Harn und im Blut enthalten.

γ-Oxybuttersäure, $CH_2(OH)—CH_2—CH_2—CO_2H$, ist nur in Salzen, nicht in freier Form existenzfähig (s. u. Butyrolacton).

α-Oxyisobuttersäure, $(CH_3)_2=C(OH)—CO_2H$ (*Wurtz*), „Acetonsäure", aus Acetoncyanhydrin (S. 151), ist in d- und l-Säure spaltbar.

Oxyvaleriansäuren.

Einzelne **Amidovaleriansäuren** sind synthetisch dargestellt, andere durch Spaltung von Eiweiss, von Coniin und von Piperidinderivaten erhalten, sowie im Ochsenpankreas aufgefunden worden.

Oxycapronsäuren.

Ein Derivat der α-Oxycapronsäure (Leucinsäure, *Strecker*) ist das **Leucin**, *α-Amidocapronsäure*, $CH_3-[CH_2]_3-CH(NH_2)-CO_2H$, welches zu dem Eiweiss (wie andere Aminosäuren) in näherer Beziehung steht und in altem Käse, vielfach im thierischen Organismus (Bauchspeicheldrüse), ferner in Wicken- und Kürbiskeimen etc. vorkommt. Es ist [neben Tyrosin (s. d.)] ein constantes Verdauungsproduct des Eiweisses im Dünndarm, sowie ein ständiges Fäulnissproduct der Eiweisskörper und entsteht aus letzteren durch Kochen mit Alkalien oder Säuren. Scheint auch synthetisch dargestellt zu sein. Es bildet fettig glänzende Blättchen. In chemischer Beziehung ist es dem Glycocoll sehr ähnlich; z. B. bildet es auch ein charakteristisches, schwer lösliches, blaues Kupfersalz. Das natürliche Leucin ist rechtsdrehend. Auch eine l- und eine i-Modification existiren (Const. B. 24, 669).

Oxystearinsäure, $C_{18}H_{36}O_3$. Entsteht durch Einwirkung kalter concentrirter Schwefelsäure auf Oelsäure. Weisse Masse. Ihr Schwefelsäureester, $C_{18}H_{35}O_2(SO_4H)$, hat Bedeutung für die Türkischrothfärberei.

Ungesättigte zweiwerthige einbasische Säuren sind:

Ricinusölsäure, *Oxyölsäure*, $C_{18}H_{34}O_3$, deren Glycerinester das Ricinusöl bildet; krystallinische Masse, Sm.-P. 17°. Die sog. **Ricinusölschwefelsäure**, aus Ricinusöl durch Schwefelsäure erhalten, findet in der Türkischrothfärberei (s. Alizarin) ausgedehnte Verwendung.

Rapinsäure, $C_{18}H_{34}O_3$ (aus Rüböl), isomer mit obiger.

Ist das Hydroxyl von hierher gehörigen Säuren direct an eines der ungesättigten Kohlenstoffatome gebunden, so entstehen Körper von wesentlich anderen Eigenschaften (s. Oxyacrylsäure, S. 231).

Anhang: Lactone.

Die γ-Oxysäuren sind in freier Form sehr unbeständig, so dass statt ihrer bei Zusatz einer Säure zu ihren Salzen ein inneres Anhydrid, „*Lacton*“ (*o. N.* „olid“), entsteht (s. S. 217).

$$\underset{\gamma\text{-Oxybuttersäure}}{CH_2(OH)-CH_2-CH_2-CO.OH} = \underset{\text{Butyrolacton (Butanolid)}}{CH_2-CH_2-CH_2-CO} + H_2O.$$

Diese Lactone sind als intramoleculare Anhydride, und zwar als innere Ester zu betrachten; der saure Theil des Molecüls esterificirt gewissermaassen den Alkoholtheil desselben.

Die Lactone der γ-Oxysäuren („γ-Lactone“) sind in Wasser, Alkohol und Aether meist leicht lösliche, neutrale Flüssigkeiten von schwach aromatischem Geruch, die unzersetzt destilliren. In Alkalien lösen sie sich zu den Salzen der entsprechenden Oxysäuren; mit Bromwasser-

stoff bilden sie bromirte Fettsäuren; mit Ammoniak Aminosäuren oder Amide von γ-Oxysäuren (B. **23**, R. 234).

Auch andere Lactone: δ-, β-, selten α-Lactone (B. **24**, 4070), von δ-, β- resp. α-Oxysäuren, sind bekannt. Solche verschiedenen Lactone zeigen eigenthümliche Unterschiede in der Leichtigkeit der Bildung und in ihrer Beständigkeit; die γ-Lactone sind die beständigsten.

Bemerkenswerth ist die Bildung von γ-Lactonen durch Erwärmen der isomeren β-γ-ungesättigten Säuren, $C_nH_{2n-2}O_2$, mit Bromwasserstoff oder mässig concentrirter Schwefelsäure.

Näheres: *Fittig* (und *Schüler*), Ann. **208**; **216**; **255**; **256**; 268, 110; B. **27**, 2668. Entstehung der *Oxetone* aus Lactonen A. **267**, 186.

B. Drei- und höherwerthige einbasische Säuren.

So wie die Glycole durch Oxydation zunächst zweiwerthige einbasische Säuren liefern, welche den Charakter eines einwerthigen Alkohols und einer einbasischen Säure gleichzeitig besitzen, so werden auch die höherwerthigen Alkohole durch vorsichtige Oxydation zunächst in einbasische Säuren übergeführt, welche gleichzeitig noch den Charakter eines (zwei- etc. -werthigen) Alkohols besitzen: in drei- etc. -werthige einbasische Säuren. Dieselben entsprechen in ihrem Verhalten völlig der Milchsäure, nur sind sie als Alkohole mehrwerthig.

Die Oxydation beruht offenbar auf der Umwandlung einer $-CH_2.OH$-gruppe in Carboxyl; folglich enthalten die entstehenden Säuren noch gleich viele Hydroxyle, wie die zu Grunde liegenden Alkohole; diese Zahl wird durch die Bezeichnung „drei-, vier- etc. werthige einbasische Säuren“ wiedergegeben. Die Anzahl der alkoholischen Hydroxyle ist wie bei den mehrwerthigen Alkoholen an der Zahl der durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid einführbaren Acetylgruppen zu erkennen.

So wie für die mehrwerthigen Alkohole gilt auch für die Alkoholsäuren die Regel, dass ihre Hydroxyle nur zu je einem an ein Kohlenstoffatom gebunden sind. Ihre Kohlenstoffatomkette ist dieselbe wie diejenige der Mutterverbindungen.

Die meisten hierhin gehörigen Verbindungen krystallisiren schlecht oder sind gummiartig. Verschiedene dieser Säuren entstehen auch durch vorsichtige Oxydation von Zuckerarten oder von ungesättigten Säuren, $C_nH_{2n-2}O_2$ (s. S. 175).

Durch Anhydridbildung geben manche Lactone

A. *Dreiwerthige einbasische Säuren:*

Glycerinsäure (Propandiolsäure), $C_2H_3(OH)_2(CO_2H)$. Entsteht durch vorsichtige Oxydation des Glycerins. Syrupförmig. Optisch inactiv. Auch eine *d*-Modification ist bekannt.

Zugehörige alkoholische Amine sind **Serin**, $C_2H_3(OH)(NH_2)(CO_2H)$, welches sich beim Kochen von Seidenleim mit verdünnter Schwefelsäure bildet, und **Lysin**, $C_3H_3(NH_2)_2(CO_2H)$, ein Spaltungsproduct des Caseïns und Leims durch Salzsäure.

Dioxystearinsäure, $C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$, entsteht durch vorsichtige Oxydation der Oelsäure, wie Glycerin aus Allylalkohol.

B. *Vierwerthige einbasische Säuren:*

Erythritsäure (Butantriolsäure), $C_3H_4(OH)_3(CO_2H)$. Entsteht durch vorsichtige Oxydation des Erythrits und der Fructose.

C. *Fünfwerthige einbasische Säuren:*

Pentonsäuren (Pentantetrolsäuren), $C_4H_5(OH)_4(CO_2H)$. Vier Stereoisomere sind bekannt: *Arabon-*, *Ribon-*, *Xylon-* und *Lyxonsäure*.

Arabonsäure, $C_4H_5(OH)_4(CO_2H)$, entsteht durch Oxydation von Arabinose und lässt sich durch Erhitzen mit Pyridin in die stereoisomere **Ribonsäure** umlagern. Vgl. B. **24**, 4215; **29**, 581.

Saccharinsäure (Hexantetrolsäure), $C_5H_7(OH)_4(CO_2H)$. Entsteht durch Einwirkung von Kalk auf Glucose und Fructose.

Isomere Verbindungen: **Iso-** und **Metasaccharinsäure** entstehen analog aus Milchzucker. Die Saccharinsäuren sind nur in Salzen bekannt und in Form ihrer krystallisirenden Lactone, $C_6H_{10}O_5$ (**Saccharin, Iso-, Meta-saccharin**). Vgl. B. **17**, 1302; **18**, 2514.

D. *Sechs- und höherwerthige einbasische Säuren:*

Hexonsäuren (Hexanpentolsäuren), $C_5H_6(OH)_5(CO_2H)$. Dieselben besitzen wegen ihrer engen Beziehungen zu den Zuckerarten besondere Bedeutung. Sie werden erhalten entweder aus den betr. Zuckerarten durch vorsichtige Oxydation, z. B. mit Bromwasser, oder durch Reduction der entsprechenden zweibasischen Säuren (Zuckersäure etc., s. d.) oder endlich aus Pentosen (s. d.) durch Blausäureanlagerung, wie Milchsäure aus Aldehyd entsteht. Umgekehrt gehen die Hexonsäuren einerseits (soweit sie Lactone bilden) durch Reduction (der letzteren) mit Natriumamalgam wieder in Zucker, andererseits durch Oxydation mit Salpetersäure in die zugehörigen zweibasischen Säuren über.

Man hat die folgenden Beziehungen:

Mannonsäure	Mannose	Mannit
Gluconsäure	Glucose	Sorbit
Gulonsäure	Gulose	Sorbit
Galactonsäure	Galactose	Dulcit
Talonsäure	Talose	Dulcit
Idonsäure	Idose	Idit

Die Hexonsäuren sind theilweise nur in Form ihrer Lactone bekannt. Zu ihrer Isolirung sind häufig ihre Phenylhydrazide (siehe Phenylhydrazin) geeignet.

Es hat sich gezeigt, dass diese Säuren alle die gleiche Constitutionsformel

$CH_2(OH)—CH(OH)—CH(OH)—CH(OH)—CH(OH)—CO_2H$

besitzen und demnach structuridentisch sind. Ihre Verschiedenheit erklärt sich an der Hand der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms: sie sind stereoisomer, wie die entsprechenden Zuckerarten (s. d.). Soweit die letzteren nun wieder in jeweilig mehreren optisch verschiedenen Modificationen existiren, die man, je nachdem sie der rechts- oder linksdrehenden oder inactiven Glucose entsprechen, als d- oder l- oder i-Classen unterscheidet, so existiren auch die einzelnen Hexonsäuren (ausser Talonsäure) in mehreren derartigen Modificationen, welche man nach ihren genetischen Beziehungen zu jenen gleichfalls d-, l- und i-Verbindungen nennt. Theoretisch können im Ganzen 16 solche Stereoisomere existiren; die meisten derselben sind bekannt. Beim Uebergang der Hexonsäuren über die Hexosen in die zugehörigen Alkohole (Mannit etc.) vermindert sich die Zahl der Stereoisomerien, da ein asymmetrisches Kohlenstoffatom dabei symmetrisch wird. Analog ist auch bei der Ueberführung der Hexonsäuren in zweibasische Säuren eine solche Verminderung zu beobachten.

Einige Hexonsäuren gehen durch Erhitzen mit Chinolin und etwas Wasser zum Theil (Gleichgewichtszustand) in eine andere Säure der gleichen Classe über, z. B. d-Mannonsäure in d-Gluconsäure; Galactonsäure in Talonsäure, und umgekehrt. Die inactiven Säuren können in die optisch activen Isomeren mittelst der Strychninsalze gespalten werden, z. B. i-Mannonsäure, i-Galactonsäure. Beim Mengen der wässerigen Lösungen der d- und l-Modificationen krystallisirt (nicht immer) die racemische Verbindung, die i-Modification aus (B. **25**, 1025).

l-Gluconsäure und l-Mannonsäure entstehen gleichzeitig aus Arabinose durch Blausäureanlagerung („Arabinosecarbonsäuren"); sie sind daher stereoisomer in Bezug auf das die Synthese vermittelnde Kohlenstoffatom.

Analog sind aus den Hexosen, Heptosen etc. (s. d.) eine Reihe von Alkoholsäuren dargestellt worden, z. B.:

Glucoheptonsäure, *Glucosecarbonsäure*, $C_6H_7(OH)_6(CO_2H)$,
Rhamnohexonsäure, $C_6H_8(OH)_5(CO_2H)$, aus Rhamnose etc.

C. Aldehydalkohole.

1. **Glycolaldehyd** (Aethanolal), $CH_2(OH)—CHO$. Nur in Lösung bekannt. Reducirt Fehling's Lösung schon in der Kälte. B. **25**, 2552.

Sein Amin ist der **Aminoacetaldehyd** (Aminoäthanal), $NH_2.CH_2.CHO$ (B. **26**, 92); verwandt der **Hydrazinoacetaldehyd**, $NH_2.NH.CH_2.CHO$ (B. **27**, 180), beide zunächst nur als salzsaure Salze bekannt und höchst reactionsfähig.

2. **Aldol**, CH_3—CH(OH)—CH_2—CHO (*Wurtz*), ist ein Condensationsproduct des Aldehyds (s. S. 142). Dickes, in Wasser leicht lösliches Oel.

Ein Derivat eines *Oxyvaleraldehyds* ist der **δ-Aminovaleraldehyd**, NH_2.CH_2.$(CH_2)_3$.CHO, aus Piperidin durch Wasserstoffsuperoxyd entstehend und durch Reduction wieder in jenes überführbar (B. **26**, 2992).

3. **Glycerinaldehyd**, CH_2(OH)—CH(OH)—CHO, entsteht durch Oxydation des Glycerins mit Brom und Soda. Nur in Lösung bekannt, reducirt stark; geht durch Condensation in Acrose (s. d.) über.

Auch die *Zuckerarten* (Glucosen, Pentosen etc.) gehören zu den Aldehydalkoholen bezw. Ketonalkoholen. Sie werden später in einem besonderen Abschnitt behandelt.

D. Ketonalkohole (Ketole).

Acetonalkohol (Propanolon), *Acetylcarbinol*, CH_3–CO–CH_2.OH. Farblose, in der Kälte erstarrende Flüssigkeit, die bei 147° nicht ganz unzersetzt siedet. Zu erhalten aus Monohalogenaceton durch Baryumcarbonat; entsteht auch aus Traubenzucker durch schmelzendes Kali (B. **16**, 837). Reducirt *Fehling*'sche Lösung schon in der Kälte.

Sein Amin ist das **Aminoaceton**, CH_3—CO—CH_2.NH_2 (siehe S. 153), das als zerfliessliches, stark reducirendes salzsaures Salz bekannt ist und leicht in Dimethylpyrazin (s. d.) übergeht.

Dimethylketol (2, 3-Butanolon), CH_3—CO—CH(OH)—CH_3, wird durch Reduction von Diacetyl (s. u.) dargestellt. Farblose Flüssigkeit vom S.-P. 142°, mit Wasser mischbar, reducirt Fehling'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur.

Homolog sind **Acetopropylalkohol** (B. **22**, 1196) und **Acetobutylalkohol** (B. **21**, 735), ferner **Acetoisopropylalkohol**, CH_3–CO–CH_2–CH(OH)–CH_3, welcher durch Condensation von Aldehyd mit Aceton (durch wässeriges Alkali) entsteht [Fl., S.-P. 177°] und durch Wasserabspaltung in **Aethylidenaceton**, CH_3—CO—CH=CH—CH_3 [Fl., S.-P. 122°] übergeht.

E. Zweiwerthige Aldehyde.

Glyoxal (Aethandial), CHO–CHO (*Debus* 1856), entsteht aus Alkohol, besser Aldehyd durch gemässigte Oxydation. Weisse, zerfliessliche Masse. Besitzt alle charakteristischen Aldehydeigenschaften; als zweiwerthiger Aldehyd vereinigt es sich mit zwei Molecülen Natriumbisulfit, und giebt ein Di-cyanhydrin.

Durch concentrirtes Ammoniak entsteht *Imidazol* (s. d.).

F. Zweiwerthige Ketone.

Diacetyl (Butandion), *α-Diketobutan*, $CH_3-CO-CO-CH_3$. Entsteht aus Isonitrosomethylaceton, $CH_3-C(NOH)-CO-CH_3$, durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (unter Austausch der Oximgruppe gegen Sauerstoff). Bildet eine gelbgrüne Flüssigkeit, S.-P. 88°, deren Dämpfe die Farbe des Chlors besitzen und ähnlich wie Chinon (s. d.) riechen (*v. Pechmann*, B. **20**, 3162; **24**, 3954; *Fittig u. Schüler*, A. **249**, 182). Durch Reduction entsteht Dimethylketol (s. o.).

Homologe sind bekannt: vgl. B. **22**, 2115.

Acetylaceton, $CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$, flüssig, S.-P. 137°, entsteht durch Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Acetylchlorid, besser (vgl. B. **22**, 1009) durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Essigäther und Aceton (s. Acetessigestersynthese, S. 233):

$$CH_3-CO.OC_2H_5 + CH_3-CO-CH_3 = CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3 + HOC_2H_5.$$

Acetonylaceton, *γ-Diketohexan*, $CH_3-CO-CH_2-CH_2-CO-CH_3$, entsteht (indirect) aus Monochloraceton und Acetessigester (B. **17**, 2756); ferner aus Diacetbernsteinsäureester (B. **22**, 168, 2100). Angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 188°.

Vom **δ-Diketoheptan**, $CH_3.CO.(CH_2)_4.CO.CH_3$, sind bisher nur Derivate bekannt, s. Methylenbisacetessigester (S. 257).

Die angeführten Substanzen sind die einfachsten Repräsentanten der α-(1,2), β-(1,3), γ-(1,4) und δ-(1,5)*Diketone*, d. h. derjenigen Diketone, deren Carbonyl- (oder Keto-)gruppen (CO) benachbart (α-) oder durch ein Kohlenstoffatom (β-Stellung) etc. getrennt sind. (In entsprechender Weise können auch die Ketole als α-, β-, γ- etc. -Ketole classificirt werden.)

Als Diketone liefern sie z. B. Mono- und Dioxime, ferner Mono- und Dihydrazone. Derartige Dihydrazone, auch jene von Dialdehyden, z. B.:

Diacetyl-dihydrazon, $\begin{matrix} CH_3-C=N-NH-C_6H_5 \\ | \\ CH_3-C=N-NH-C_6H_5 \end{matrix}$,

bezeichnet man als „*Osazone*", also z. B. Diacetyldihydrazon = Diacetylosazon. Sie entstehen oft auch durch Einwirkung von Hydrazinen auf Ketonalkohole resp. Aldehydalkohole, unter gleichzeitiger Zufuhr eines Atoms Sauerstoff, und sind meist gelb gefärbt (vgl. die Phenylhydrazinverbindungen der Kohlenhydrate).

Die Diketone zeigen die mannigfachsten Condensationsverhältnisse. Die α-Diketone liefern durch Einwirkung von Alkali *Benzolderivate* (s. Chinon); die β-Diketone gehen leicht in *Pyrazol-* und *Isoxazolderivate* über (s. d.) und dienen zur Synthese von *Chinolinderivaten*; die γ-Diketone liefern *Pyrrol-*, *Furan-* und *Thiophenderivate* (s. d.); die δ-Diketone endlich führen zu Pyridin- und Tetrahydrobenzolderivaten.

Die Constitution dieser Verbindungen ergiebt sich meist direct aus ihren Bildungsweisen. Aehnlich, wie der Acetessigester (S. 233), reagiren indess auch die Diketone manchmal nach einer tautomeren Formel, z. B. Acetylaceton nach: $CH_3 . C(OH)=CH . CO . CH_3$ (A. 277, 59, 162).

G. Oxymethylenketone und Ketonaldehyde.

Oxymethylenaceton, $CH(OH)=CH-CO-CH_3$, ein Derivat des Vinylalkohols (s. S. 96), entsteht als Natriumsalz durch Einwirkung von Aceton auf Ameisensäureäthylester bei Gegenwart von Natriumäthylat („Condensation", analog der Bildung des Acetessigesters, s. S. 234). In freier Form ist es nur kurze Zeit existenzfähig und polymerisirt sich dann zu Triacetylbenzol (s. d.).

Wurde früher als *Acetessigaldehyd*, Aldehyd der Acetessigsäure (S. 236), $CH_3-CO-CH_2-CHO$, aufgefasst. B. 25, 1044; A. 281, 306.

Brenztraubenaldehyd, *Methylglyoxal*, $CH_3-CO-CHO$, entsteht aus Isonitrosoaceton, wie das Diacetyl (s. o.) aus Methylisonitrosoaceton.

H. Einbasische Aldehyd- und Oxymethylensäuren.

Glyoxalsäure (Aethanalsäure), *Glyoxylsäure*, $CHO-CO_2H$. Vorkommen: In ganz grünen Früchten (Weinbeeren, Stachelbeeren etc.). Darstellbar z. B. aus Dichloressigsäure, $CHCl_2-CO_2H$, durch Ueberhitzen mit Wasser. Rhombische Prismen, in Wasser leicht löslich. Mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Säure wie die meisten Salze enthalten ein Molecül Wasser, was auf die Formel $CH(OH)_2-CO_2H$ hinweist (analog Chloralhydrat, von dem sie durch Austausch von drei Atomen Chlor gegen ein Atom Sauerstoff und die Hydroxylgruppe ableitbar ist).

Glucuronsäure, $CHO-[CH(OH)]_4-CO_2H$, bildet als Lacton farblose Krystalle, Sm.-P. circa 175°. Die Säure entsteht aus Zuckersäure mittelst Natriumamalgam.

β-Oxyacrylsäure, *Oxymethylenessigsäure*, $CH(OH)=CH-CO_2H$, entsteht als Ester durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Ameisensäure- und Essigsäureester (siehe Acetessigestersynthese,

S. 234). Leicht condensirbar zu Trimesinsäure. Wurde früher als *Formylessigsäure*, $CHO—CH_2—CO_2H$ (Halbaldehyd der Malonsäure), betrachtet (vgl. B. 25, 1042).

I. Einbasische Ketonsäuren.

Ketonsäuren sind Verbindungen, welche gleichzeitig Säure- und Ketoneigenschaften besitzen, also ausser der Fähigkeit, Salze, Ester etc. zu bilden, auch noch im Stande sind, sich mit Natriumbisulfit zu vereinigen, mit Hydroxylamin Oxime zu bilden (s. S. 151), durch nascirenden Wasserstoff reducirt zu werden (zu secundären Alkoholsäuren) u. s. f. Die wichtigsten Glieder dieser Classe sind:

Brenztraubensäure, $CH_3–CO–CO_2H$ *Acetessigsäure* und $CH_3–CO–CH_2–CO_2H$ *Lävulinsäure* $CH_3–CO–CH_2–CH_2–CO_2H$

Constitution und Nomenclatur. Die Ketonsäuren sind der Theorie nach charakterisirt durch Vorhandensein von Carboxyl und von — beiderseits an Kohlenstoff gebundenem — Carbonyl (CO). Man kann sie von den einbasischen Fettsäuren derart ableiten, dass man ein Wasserstoffatom ihres Radicals gegen ein Säureradical, R–CO (in obigen Fällen $CH_3—CO$, Acetyl) ersetzt, wie dies der Name Acetessigsäure zeigt. Die Lävulinsäure heisst hiernach β-Acetpropionsäure, die Brenztraubensäure Acetylameisensäure. Oder man leitet die Ketonsäuren von den Fettsäuren dadurch ab, dass man zwei Wasserstoffatome einer CH_2-gruppe gegen ein Sauerstoffatom ersetzt.

Nach letzterem ist die Acetessigsäure z. B. als β-Ketobuttersäure (analog der Nomenclatur der Oxysäuren S. 216) oder mit dem „*o. N.*“ (S. 27) als *Butanon-3-säure* zu bezeichnen.

Die *Constitution* der Ketonsäuren ist in der Regel leicht zu bestimmen, entweder durch die Art ihrer Synthese (s. unten) oder durch Ueberführung in die zugehörige Alkoholsäure (Oxysäure) bekannter Constitution mittelst nascirenden Wasserstoffs (s. unten) u. s. f.

Constitution der γ-Ketonsäuren: B. 23, R. 396.

Da indessen die Formeln der Ketonsäuren isomer sind mit denjenigen der ungesättigten Alkoholsäuren, $C_nH_{2n-2}O_3$, und thatsächlich verschiedene Ketonsäuren, bezw. Derivate derselben, bei gewissen Reactionen sich wie ungesättigte Alkoholsäuren verhalten, so ist anzunehmen, dass die beiden Arten von Atomgruppirung leicht in einander übergehen, derart, dass die eine derselben die stabilere, die

andere die labilere *(Pseudoform)* ist. Verbindungen, welche diese Erscheinung zeigen, nennt man „*tautomere*".

Tautomerie ist also die Eigenschaft gewisser Verbindungen, bald nach der einen, bald nach der anderen von zwei isomeren Constitutionsformeln zu reagiren; (*Butlerow*, A. **189**, 76; *Laar*, B. **18**, 648; **19**, 730; ferner B. **23**, 1856; **27**, 117, 672, 2395; *v. Pechmann*, B. **28**, 877, 2362 etc.).

Ein typisches Beispiel dieser Art ist der Acetessigester, für welchen die Formeln in Betracht kommen:

$CH_3—CO—CH_2—CO_2R$ und $CH_3—C(OH)=CH—CO_2R$

(Ketonformel) Formel eines unges. Alkohols („Enol"formel).

Man hat früher angenommen, dass derartige Substanzen keine feste Structur besässen, sondern dass ihre Atome zwischen den beiden Moleculargestaltungen hin und her oscillirten (stabile und labile Form). Diese Anschauung ist gegenwärtig nicht mehr aufrecht zu erhalten. Man betrachtet jetzt die Tautomerie als einen speciellen Fall der Isomerie. Gewöhnliche Isomere, wie Propyl- und Isopropyl-, Butyl- und Isobutylverbindungen sind nicht ohne weiteres in einander überführbar. Die labilen Isomeren oder Tautomeren sind dagegen einer gegenseitigen Umwandlung unter „*Bindungswechsel*" („*Desmotropie*") fähig [*Hantzsch* und *Herrmann*, B. **20**, 2801; **21**, 1754; *Baeyer*, A. **245**, 189; *Förster*, B. **21**, 1857], „isodynamische Umlagerung" [*Armstrong*]. Zuweilen existiren beide möglichen Formen für sich (s. z. B. B. **29**, 742), in der Regel jedoch nur die eine im freien Zustande, die andere (oder auch beide) dagegen in Derivaten. Beim Acetessigester selbst ist nur die Ketoform bekannt, von dieser leiten sich auch sämmtliche in üblicher Weise (s. S. 237) alkylirten Derivate ab, wie z. B. Methyl-, Dimethylacetessigester u. s. w., indem das Alkyl R ein oder zwei H-Atome der CH_2-Gruppe: $CH_3.CO.CR'R''.CO.OR$ ersetzt. Durch Eintritt negativer Radicale (s. S. 238) wird dagegen der Acetessigester „*enolisirt*", man erhält Abkömmlinge des ungesättigten Alkohols, „*Enols*" (vergl. „o. N."), $CH_3.C(OH)=CH.CO.OR$. Wird z. B. Carbäthoxyl, (CO_2R), eingeführt (s. S. 238), so ersetzt dieses hauptsächlich ein H des Hydroxyls, indem Carbäthoxycrotonester, $CH_3—C(O.CO.OR)=CH—CO.OR$ gebildet wird.

Es ist bisher unentschieden, ob metallsubstituirte Derivate, z. B. der Natracetessigester, der Ketoform, oder, was wahrscheinlicher, der Enolform angehören.

Tautomerisationsfähig sind im Allgemeinen Körper, welche die Gruppe CH_2 oder CHR an zwei negative Gruppen gebunden enthalten, wodurch der Wasserstoff labil, „wanderungsfähig", wird. Daher sind β- oder 1,3-Ketonsäuren, 1,3-Diketone etc. tautomerisationsfähig (Acetessigester, Acetylaceton u. s. w.), dagegen zeigen α- oder 1,2-Ketonsäuren und α-Diketone (Acetylameisensäure, $CH_3.CO.CO.OH$, Diacetyl, $CH_3.CO.CO.CH_3$), sowie γ- oder 1,4-Verbindungen (Lävulinsäure, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.OR$, Acetonylaceton, $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$), welche die charakteristische 1,3-Gruppe $CO.CH_2.CO$ oder $CO.CHR.CO$ nicht enthalten, die Erscheinung der Tautomerie nicht.

Die tautomerisirbaren Körper neigen um so mehr zur Enolisirung, je negativer die eingeführten Gruppen sind (*Claisen*'scher Satz, B. 25, 1763), wobei die Radicale Carbäthoxyl, Benzoyl, Acetyl, Aethoxalyl ($C_2H_5O.CO—CO—$) und Formyl eine ansteigend wirksame Reihe bilden. Eintritt von Alkylen begünstigt dagegen die Ketoform (*Brühl*, B. 27, 2378, *Perkin*, Journ. Chem. Soc. 1892, 800).

Tautomerie findet sich auch z. B. bei den Cyaniden und Cyanaten, Sulfoharnstoff, Amiden und Thiamiden einbas. Säuren; Phloroglucin, Isatin, Carbostyril, Tribenzoylmethan, Pyridon u. a.

Ueber „*functionelle*" und „*virtuelle*" Tautomerie s. B. 28, 877. Vergl. auch J. pr. Chem. 51, 338; A. 286, 343; 287, 265.

Neuerdings sind zum Studium dieser interessanten Erscheinungen ausser den chemischen Methoden (*Baeyer*, *Claisen*, *Michael*, *v. Pechmann* u. A.) auch die physikalischen benutzt worden (*Brühl*, *Perkin* a. a. O.).

Bildungsweisen. 1) *α-Ketonsäuren* entstehen durch Verseifen der Cyanide der Säureradicale (*Claisen-Shadwell*) (s. S. 186):

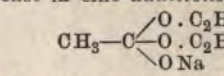
$$\underset{\text{Acetylcyanid}}{CH_3—CO—CN} + 2\,H_2O = \underset{\text{Brenztraubensäure}}{CH_3—CO—CO.OH} + NH_3.$$

Diese Bildungsweise erschliesst die Constitution.

2) *Acetessigsäure* und andere *β*-Ketonsäuren entstehen in Form ihrer Ester bei der Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat auf Essigester und homologe Ester:

$$CH_3–CO.OC_2H_5 + CH_3–CO.OC_2H_5 = CH_3–CO–CH_2–CO.OC_2H_5 + C_2H_5.OH.$$

Nach *Claisen* und *Lowman* (B. 20, 651) wird durch das zugesetzte (bezw. secundär in geringer Menge entstehende) Natriumäthylat der Essigäther zunächst in eine *additionelle* Verbindung



ein Derivat der Orthoessigsäure (S. 206), übergeführt (vergl. hierzu B. 26, 2730), welches dann mit einem weiteren Molecül Essigäther unter Abspaltung zweier Molecüle Alkohol reagirt:

$$CH_3–C(OC_2H_5)_2(ONa) + CH_3–CO.OC_2H_5 = \underset{\text{Natracetessigester}}{C_6H_9O_3Na} + 2\,C_2H_5.OH.$$

Es entsteht zunächst das Natriumsalz des Acetessigesters, aus welchem dann durch Essigsäure der Ester in Freiheit gesetzt wird.

Bei der Bildung des Acetessigesters wirkt nach Obigem ein Molecül Essigäther auf ein zweites ein. Durch Vermittelung von Natriumäthylat oder Natrium vollziehen sich nun manche Reactionen analoger Art, bei welchen die zwei auf einander reagirenden Molecüle Säureester verschieden sind (*W. Wislicenus*, A. 246, 306).

So treten Oxalester und Essigester zusammen zu Oxalessigester (siehe zweibasische Ketonsäuren):

$$\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} + CH_3.COOC_2H_5 = \underset{\text{Oxalessigester (bezw. dessen Pseudoform, s. S. 233)}}{COOC_2H_5.CO.CH_2.CO.OC_2H_5} + C_2H_5OH.$$

Ferner wirken so Säureester leicht auf Ketone ein, unter Bildung von *Diketonen* (*L. Claisen*):

CH_3–CO.OC_2H_5 + CH_3–CO–CH_3 = CH_3–CO–CH_2–CO–CH_3 + C_2H_5.OH.
Acetylaceton (bezw. dessen Pseudoform, s. S. 233)

Bei Anwendung von Ameisensäureester (bezw. Orthoameisenester, B. **26**, 2729) entstehen analog die den Ketonaldehyden structurisomeren Oxymethylenverbindungen (S. 231), mit Aceton z. B. Oxymethylenaceton:

H–CO.OC_2H_5 + CH_3–CO–CH_3 = CH(OH)=CH–CO–CH_3 + C_2H_5.OH.
Ameisensäureester Oxymethylenaceton

3) Höhere Homologe des Acetessigesters (β-Ketonsäuren) sind aus diesem leicht darstellbar durch Einwirkung von Natriumäthylat und Halogenalkylen (s. S. 237).

4) Durch vorsichtige Oxydation von secundären *Alkoholsäuren* entstehen Ketonsäuren:

CH_3—CH(OH)—CO.OH + O = CH_3—CO—CO.OH + H_2O.
Milchsäure Brenztraubensäure

5) Specielle Bildungsweisen s. f. S.

Verhalten (s. a. oben):

1) Während die α- und γ-Ketonsäuren beständige und zum Theil sogar destillirbare Flüssigkeiten sind, sind die β-Ketonsäuren in freier Form sehr unbeständig und zerfallen sehr leicht in Kohlensäure und das entsprechende Keton.

2) Durch Reduction gehen die Ketonsäuren in secundäre *Alkoholsäuren* über; bei Verwendung von γ-Ketonsäuren entstehen statt der Alkoholsäuren durch Wasserabspaltung die *γ-Lactone*.

3) In den Estern der β-Ketonsäuren ist ein Wasserstoffatom leicht *ersetzbar gegen Metalle*; z. B. liefert der Acetessigester, $C_4H_5O_3(C_2H_5)$, mit Natriumäthylat den *Natracetessigester*, $C_4H_4NaO_3(C_2H_5)$.

4) Synthese höherer β-Ketonsäuren und

5) Spaltung der β-Ketonsäuren unter Bildung von Ketonen oder von Säuren: siehe Acetessigester.

6) Die Ketonsäuren zeigen die verschiedenartigsten *Condensationsreactionen*; die β-Ketonsäuren z. B. liefern mit Anilin Chinolinderivate, mit Phenylhydrazin Pyrazolderivate.

---

1. **Brenztraubensäure**, *Pyrotraubensäure*, $C_3H_4O_3$, = CH_3–CO–CO_2H, ist eine in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, ziemlich unzersetzt bei 165 bis 170° siedende Flüssigkeit von Essigsäure- und Fleischextractgeruch. Unter 9° fest.

Bildung: 1. durch trockene Destillation von Weinsäure und Traubensäure (daher der Name); 2. durch Oxydation von Milchsäure mit Permanganat; 3. durch Verseifung von Acetylcyanid.

Die Brenztraubensäure ist sehr zur Polymerisation geneigt. Ihre Salze krystallisiren nur schwierig. Nascirender Wasserstoff reducirt zu Aethylidenmilchsäure; hieraus und aus Bildungsweise 3. folgt ihre Constitution. Die den Ketonen eigene Condensirbarkeit (S. 151) ist bei ihr in ausgeprägtem Maasse vorhanden; sie geht dadurch in Benzolderivate (B. **5**, 956) oder bei Gegenwart von Ammoniak in Pyridinderivate über. Mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen condensirt sie sich durch Vermittelung von Schwefelsäure wie Ketone (B. **14**, 1595).

Als Brenztraubensäurederivat ist zu betrachten das **Cystin**, $C_6H_{12}N_2S_2O_4$, das Disulfid (s. Aethyldisulfid) des **Cysteïns**, *Aminothiomilchsäure*, $C_2H_3(NH_2)(SH)(CO_2H)$. Es kommt in Harnsedimenten und Harnsteinen vor (siehe B. **18**, 258).

2. **α-Ketobuttersäure**, $CH_3—CH_2—CO—CO_2H$. Aehnlich 1.

3. **Acetessigsäure**, *β-Ketobuttersäure*, $CH_3–CO–CH_2–CO_2H$. Die freie Säure bildet eine stark saure, mit Wasser mischbare Flüssigkeit, welche schon beim Erwärmen in Aceton und Kohlensäure zerfällt. Sie wird aus ihrem Aethylester (s. unten) durch vorsichtige Verseifung dargestellt (B. **15**, 1326; 1871). Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violettroth gefärbt. Das Natrium- oder Calciumsalz ist zuweilen im Harn enthalten (B. **16**, 2314). — Man kann die Acetessigsäure auffassen als Acetoncarbonsäure, $C_3H_5O(CO_2H)$.

Ihr Aethylester, **Acetessigester**, $CH_3–CO–CH_2–CO_2C_2H_5$, entsteht in Form seiner Natriumverbindung durch Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat auf Essigsäureäthylester (s. o.; *Geuther* 1863; *Frankland* und *Duppa*):

$$2\,CH_3–CO.OC_2H_5 + NaO.C_2H_5 = C_6H_9O_3Na + 2\,C_2H_5OH.$$

Der aus der Natriumverbindung durch Säurezusatz erhaltene Ester bildet eine in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche, angenehm obstartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 181° und neutraler Reaction. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung violettroth. — Spaltet sich beim Kochen mit Alkali, und zwar liefern verdünntes, wässeriges Alkali oder Barytwasser, auch verdünnte Schwefelsäure wesentlich Kohlensäure, Aceton und Alkohol („*Ketonspaltung*“):

$$CH_3–CO–CH_2–CO_2(C_2H_5) + H_2O = CH_3–CO–CH_3 + CO_2 + HO.C_2H_5;$$

mit sehr concentrirter alkoholischer Kalilösung entstehen hingegen überwiegend 2 Mol. Essigsäure („*Säurespaltung*“, *J. Wislicenus*):

$$CH_3—CO\frac{1}{2}CH_2—CO_2(C_2H_5) + 2H_2O = CH_3—CO.OH + CH_3—CO.OH + HO.C_2H_5.$$

Constitution. Dem freien Acetessigester wird, insbesondere zufolge des Vergleichs mit β-Oxyacrylester (S. 231), in welchem die Oxymethylengruppe, —C(OH)= nachgewiesen ist, die Ketonformel $CH_3—CO—CH_2—CO.OC_2H_5$ zugeschrieben (B. **25**, 1041, 1776). Seine Natriumverbindung wird hingegen vielfach von der Enolformel des β-Oxycrotonsäureesters, $CH_3—C(OH)=CH—CO.OC_2H_5$, abgeleitet (B. **27**, 114). Vergl. oben S. 233.

Im Acetessigester ist ein Wasserstoffatom leicht gegen Metalle ersetzbar (*Geuther*; *Conrad*, Ann. **188**, 269). Beim Eintragen von Natrium entsteht das Natriumsalz (unter Wasserstoffentwickelung), desgleichen beim Vermischen der alkoholischen Lösung des Esters mit einer Lösung der berechneten Menge Natriumäthylat:

$$C_4H_5O_3(C_2H_5) + C_2H_5.ONa = C_4H_4NaO_3(C_2H_5) + C_2H_5.OH;$$

dem entsprechend löst sich der Ester in verdünntem Alkali und wird aus der Lösung durch Säure wieder abgeschieden.

Der **Natracetessigester**, $C_6H_9O_3Na$, bildet lange Nadeln oder eine mattglänzende, lockere, weisse Masse. Das **Kupfersalz** krystallisirt in hellgrünen Nadeln.

Alkylirte Acetessigsäuren. Durch Einwirkung von Jod- oder Bromalkyl auf Natracetessigester wird ein Wasserstoffatom der CH_2-gruppe des Esters leicht gegen das Alkyl ausgetauscht, unter gleichzeitiger Bildung von Halogennatrium. So entstehen z. B.:

Methylacetessigester, $CH_3—CO—CH(CH_3)—CO_2(C_2H_5)$; **Aethylacetessigester** u. s. f. Diese Verbindungen bilden dann wiederum Natriumderivate, und mit deren Hülfe lässt sich analog ein zweites Alkyl einführen. So entstehen z. B.:

Dimethylacetessigester, $CH_3—CO—C(CH_3)_2—CO_2(C_2H_5)$; **Aethylmethylacetessigester**, $CH_3—CO—C(CH_3)(C_2H_5)—CO_2(C_2H_5)$.

Diese Alkylacetessigester sind ihrer Muttersubstanz vollkommen ähnlich; auch sie können entweder „Ketonspaltung" oder „Säurespaltung" (s. o.; A. **190**, 275) erleiden. Die eingetretenen Alkyle finden sich bei ersterer Spaltung in dem Acetonreste des Molecüls, bei letzterer in einem der beiden entstehenden Säuremolecüle; d. h. man erhält entweder Alkylaceton (Homologe des Acetons) oder Alkylessigsäure (Homologe der Essigsäure). So hat man ein *ausgezeichnetes Verfahren zur*

Synthese von einfach oder zweifach alkylirten Ketonen oder Säuren:

1. $CH_3—CO—CRR'\frac{|}{|}CO_2(C_2H_5) + H_2O$
   $= CH_3—CO—CHRR' + HO.C_2H_5 + CO_2$;
2. $CH_3—CO\frac{|}{|}CRR'—CO_2(C_2H_5) + 2H_2O$
   $= CH_3—CO.OH + CHRR'—CO_2H + HO.C_2H_5$.

(R, R′ = Alkoholradicale. Man vergleiche *J. Wislicenus* und seine *Schüler*, Ann. **186**, 161 ff.)

In analoger Weise kann man statt Alkyl Säureradicale in den Acetessigester einführen, wodurch die mannigfaltigsten Verbindungen entstehen; z. B. durch Acetylchlorid: **Diacetessigester**, $(CH_3—CO)_2CH—CO_2(C_2H_5)$ bezw. dessen Enolform (S. 233); durch Chlorkohlensäureester, $Cl—CO_2C_2H_5$ (s. d.): neben **Acetylmalonsäureester**, $(CH_3—CO)—CH(CO_2C_2H_5)_2$, hauptsächlich der von der Pseudoform des Natriumacetessigesters sich ableitende **Carbäthoxycrotonsäureester** (S. 233); durch Bromessigester: **Acetylbernsteinsäureester**, $CH_3—CO—CH(CH_2—CO_2C_2H_5)(CO_2C_2H_5)$ (siehe Malonsäure und Bernsteinsäure; Synthese zweibasischer Säuren) u. s. f. — Durch Jod entsteht aus Natracetessigester der interessante **Diacetylbernsteinsäureester** (s. z. B. B. **27**, 1155):

$$\begin{matrix} CH_3—CO—CHNa—CO_2C_2H_5 \\ CH_3—CO—CHNa—CO_2C_2H_5 \end{matrix} + J_2 = \begin{matrix} CH_3—CO—CH—CO_2C_2H_5 \\ CH_3—CO—CH—CO_2C_2H_5 \end{matrix} + 2NaJ;$$

Formaldehyd und Acetessigester vereinigen sich bei Gegenwart einer Aminbase, z. B Diäthylamin, zu Methylenbisacetessigester (s. d.).

Chlor- und **Dichloracetessigester** (Austausch von Wasserstoff der Methylengruppe gegen Chlor) sind gleichfalls sehr reactionsfähig.

Die beiden Methylenwasserstoffatome sind ferner durch die Isonitrosogruppe (=N.OH, durch salpetrige Säure) und die Imidgruppe NH ersetzbar. Vergl. Ann. **226**, 294; B. **28**, 2683.

4. **Lävulinsäure**, $C_5H_8O_3$, $= CH_3—CO—CH_2—CH_2—CO_2H$. Blätterige Krystalle; Sm.-P. 33°; S.-P. 239°. Entsteht aus Rohrzucker, Fructose, Cellulose, Gummi, Stärke und anderen Kohlenhydraten durch Einwirkung von Säuren (Ann. **175**, 181; **206**, 207), und ist auch synthetisch dargestellt. Constit. vgl. A. **256**, 314. Findet beim Textildruck, zur Bereitung des Fiebermittels Antithermin etc. Verwendung.

5. **γ-Acetobuttersäure**, ein Spaltungsproduct des Dihydroresorcins, s. B. **28**, 2348.

6. **Oxymenthylsäure**, $C_{10}H_{18}O_3$, aus Menthon: B. **29**, 27.

X. Zweibasische Säuren.

Zweibasische Säuren sind solche, welche mit einwerthigen Basen zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale, desgleichen zwei Reihen von Estern, Chloriden, Amiden etc. zu bilden vermögen. Die zweibasischen Säuren im engeren Sinne sind

theoretisch durch das Vorhandensein zweier Carboxyle im Molecül charakterisirt.

Diese Säuren können entweder *reinen Säurecharakter* besitzen oder wieder *gleichzeitig* auch die *Eigenschaften* von *Alkoholen* entwickeln, wie die Milchsäure; sie enthalten im letzteren Falle noch alkoholische Hydroxyle. Man unterscheidet daher *zweiwerthige zweibasische* und *drei-*, *vier-* etc. *-werthige zweibasische Säuren.* Auch können dieselben wieder sowohl gesättigte wie ungesättigte Verbindungen sein.

Endlich können zweibasische Säuren auch gleichzeitig noch Aldehyde, Ketone und dergl. sein.

Die zweibasische Kohlensäure wird später für sich betrachtet.

A. Gesättigte zweiw. zweibas. Säuren, $C_nH_{2n-2}O_4$.

Oxalsäure	$C_2H_2O_4$,	Adipins.	$C_6H_{10}O_4$,	Sebacinsäure	$C_{10}H_{18}O_4$,
Malonsäure	$C_3H_4O_4$,	Pimelins.	$C_7H_{12}O_4$,	Brassylsäure	$C_{11}H_{20}O_4$,
Bernsteins.	$C_4H_6O_4$,	Korksäure	$C_8H_{14}O_4$,	Roccellsäure	$C_{17}H_{32}O_4$,
Brenzweins.	$C_5H_8O_4$,	Lepargyls.	$C_9H_{16}O_4$,	Dicetylmalons.	$C_{35}H_{68}O_4$.

Die Oxalsäure ist zu betrachten als die isolirte Gruppe Carboxyl, $(CO.OH)_2$. Ihre Homologen sind Dicarbonsäuren der Paraffine, also Malonsäure gleich Methandicarbonsäure, $CH_2(CO_2H)_2$ etc.

Die Säuren dieser Reihe sind feste krystallisirte Verbindungen von stark saurem Charakter, die in Wasser meist leicht löslich sind. Beim Erhitzen für sich tritt meist Anhydridbildung oder Kohlensäureabspaltung ein (s. S. 241); hingegen sind sie im Vacuum gewöhnlich unzersetzt flüchtig.

Bildung. 1. Durch Oxydation der diprimären Glycole (s. Tabelle S. 213); ferner durch Oxydation von primären Oxysäuren und überhaupt von vielen complicirteren Verbindungen, so von Fetten, Fettsäuren und Kohlenhydraten.

2. Aus den zugehörigen Nitrilen durch Verseifung. So entsteht Oxalsäure aus Cyan:

$$C_2N_2 + 4H_2O = C_2H_2O_4 + 2NH_3;$$

Bernsteinsäure aus Aethylencyanid (S. 201):

$$C_2H_4(CN)_2 + 4H_2O = C_2H_4(CO_2H)_2 + 2NH_3.$$

Da das Aethylencyanid ein Glycolabkömmling ist, so repräsentirt seine Ueberführung in Bernsteinsäure die Synthese einer um zwei Kohlenstoffatome reicheren Säure aus einem Glycol, d. i. den Austausch von zwei Hydroxylen gegen zwei Carboxyle, oder indirect die Vereinigung von Aethylen mit zwei Carboxylen.

2ª. Durch Verseifung der Cyanfettsäuren (s. S. 180), mithin aus den halogensubstituirten Fettsäuren. So liefert die Chlor- (Cyan-) -essigsäure (s. S. 181) Malonsäure (S. 244); die β-Jod- (Cyan-) -propionsäure die gewöhnliche, die α-Jod- (Cyan-) -propionsäure die Aethyliden-Bernsteinsäure (S. 246).

Es kann demnach indirect aus jeder Oxysäure bezw. Fettsäure durch Eintritt von Carboxyl an die Stelle von Wasserstoff bezw. Hydroxyl eine zweibasische Säure resultiren.

3. Homologe der Malonsäure können durch eine Folge von Reactionen, welche völlig den Acetessigestersynthesen entsprechen, aus der Malonsäure dargestellt werden (S. 244).

3ª. Auch durch Acetessigestersynthesen gelangt man zu zweibasischen Säuren; die S. 238 erwähnte „Acetylmalonsäure" und „Acetylbernsteinsäure" liefern durch Abspaltung des Acetyls („Säurespaltung") Malonsäure resp. Bernsteinsäure.

4. Aus monohalogensubstituirten Fettsäuren direct durch feinvertheiltes Silber (Zusammentritt zweier Molecüle; B. 28, 2442).

5. Höhere Homologe sind durch Electrolyse der Esterkaliumsalze (S. 243) der einfacheren Säuren zugänglich, z. B. Adipinsäure aus dem Esterkaliumsalz der Bernsteinsäure (A. 261, 107):

$$2\,CO_2C_2H_5\text{–}CH_2\text{–}CH_2\text{–}CO_2K + 2\,H_2O$$
$$= CO_2C_2H_5\text{–}(CH_2)_4\text{–}CO_2C_2H_5 + 2\,KOH + H_2 + 2\,CO_2.$$

6. Weitere Bildungsweisen siehe bei Bernstein- und Glutarsäuren.

Die **Constitution** der Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ ist durch die mitgetheilten Bildungsweisen, zumal durch 2. und 3., in der Regel sehr leicht zu erschliessen. Hiernach hat man zu unterscheiden die „eigentlichen Malonsäuren": Malonsäure und ihre alkylirten Abkömmlinge (S. 244), deren zwei Carboxylgruppen mit einem Kohlenstoffatom verbunden sind:

$$CH_2(CO_2H)_2, \qquad R\text{—}CH(CO_2H)_2, \qquad RR'C(CO_2H)_2,$$

von der gewöhnlichen Bernsteinsäure und ihren Homologen, mit den Carboxylen an zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen.

Die mit den beiden Hydroxylen verbundenen zweiwerthigen Säurereste, C_2O_2 = „Oxalyl", $C_3H_2O_2$ = „Malonyl", $C_4H_4O_2$ = „Succinyl", nennt man die *Radicale* der zweibasischen Säuren.

Isomerien. Von Oxalsäure und Malonsäure sind Isomere weder theoretisch möglich noch bekannt. Hingegen giebt es zwei Bernsteinsäuren, $\begin{matrix}CH_2\text{–}CO.OH\\ CH_2\text{–}CO.OH\end{matrix}$ und $CH_3\text{–}CH(CO_2H)_2$. Erstere entspricht dem Aethylenchlorid, letztere dem Aethidenchlorid, aus denen man sie durch Austausch der zwei Chloratome gegen zwei

Carboxyle ableiten kann; man nennt sie daher „Aethylen- und Aeth(yl)idenbernsteinsäure".

Da Aethylencyanid aus Aethylenchlorid darstellbar ist, so ist diese Ableitung der Aethylenbernsteinsäure gleichzeitig eine experimentelle; nicht aber jene der isomeren Säure, da überhaupt mehrere an dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Chloratome (wie im Aethidenchlorid) nicht gegen Cyan austauschbar sind.

Verhalten. Die zweibasischen Säuren, und zwar diejenigen, deren Carboxyle sich an verschiedenen Kohlenstoffatomen befinden, liefern zum Theil durch Austritt eines Molecüls Wasser intramoleculare Anhydride.

Solche Anhydride entstehen theils direct beim Erhitzen, theils durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid oder Acetylchlorid oder Kohlenstoffoxychlorid auf die Säuren (B. 10, 1881; 17, 1285). Mit Wasser treten sie langsam wieder zu den Hydraten zusammen.

Die Anhydridbildung wird durch das Vorhandensein von Methylgruppen im Molecül begünstigt (B. 26, 1925).

Die „Malonsäuren" (s. o.) hingegen verlieren beim Erhitzen Kohlensäure und geben einbasische Fettsäuren; so die Malonsäure Essigsäure. Die Oxalsäure zerfällt analog in Kohlensäure und Ameisensäure.

Man vergleiche die analoge Bildung von Methan aus Essigsäure.

Die Derivate der zweibasischen Säuren (Ester, Amide etc.) zeigen ganz den Charakter der analogen Derivate der einbasischen Fettsäuren, zumal deren leichte Verseifbarkeit. Uebersicht:

Derivate;	Salze	Ester	Chloride	Amide
Saure	$C_2O_2\begin{matrix}ONa\\OH\end{matrix}$ saures oxalsaures Natron	$C_2O_2\begin{matrix}OC_2H_5\\OH\end{matrix}$ Aethyloxalsäure	$C_2O_2\begin{matrix}Cl\\O(H)\end{matrix}$ (nur in Derivaten bekannt)	$C_2O_2\begin{matrix}NH_2\\OH\end{matrix}$ Oxamidsäure
Neutrale	$C_2O_2\begin{matrix}ONa\\ONa\end{matrix}$ neutrales oxalsaures Natron	$C_2O_2\begin{matrix}OC_2H_5\\OC_2H_5\end{matrix}$ Oxalester	$C_2O_2\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}$ Oxalylchlorid	$C_2O_2\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$ Oxamid

Wie bei den Glycolen tritt eine Complication nur insofern ein, als auch gemischte Derivate existiren, welche z. B. zum

Theil Ester, zum Theil Amid sind (s. Oxamäthan, S. 243), und weiter insofern, als manche Säuren Imide zu bilden vermögen.

Solche Imide leiten sich von den sauren Ammoniaksalzen der Säuren durch Austritt von zwei Molecülen Wasser ab:

$$C_2H_4\begin{matrix}CO.OH\\CO.OH\end{matrix} + NH_3 - 2H_2O = C_2H_4\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH.$$

Bernsteinsäure — Succinimid

Sie sind gleich wie die Amide leicht verseifbar.

Oxalsäure (Aethandisäure), *acidum oxalicum*, $C_2H_2O_4 + 2H_2O$.

Schon sehr lange bekannt; von *Scheele* genauer untersucht.

Vorkommen: in vielen Pflanzen, zumal Oxalis acetosella, Sauerklee (daher „*Kleesäure*"), und Rumexarten (als KHC_2O_4); in Boletusarten (frei), in Salicorniaarten (als $C_2O_4Na_2$); als Kalksalz in der Rhabarberwurzel etc.

Bildung (s. a. S. 239): 1) durch directe Vereinigung von Kohlensäure und Natrium bei 360°:

$$2CO_2 + 2Na = C_2O_4Na_2;$$

2) bei raschem Erhitzen von ameisensaurem Natron:

$$2HCO_2Na = H_2 + C_2O_4Na_2;$$

3) durch Oxydation von Alkohol mittelst Permanganat; von Zucker, Stärke, Holz etc. mit Salpetersäure, oder von Cellulose durch Schmelzen mit Kali- und Natronhydrat (so *dargestellt*).

Ihre häufige Bildung bei oxydativen Processen erklärt sich durch ihre nahen Beziehungen zur Kohlensäure, dem Endproduct aller Oxydation.

Die Oxalsäure bildet feine, durchsichtige, monokline Prismen, die an der Luft verwittern und in Wasser leicht, auch in Alkohol ziemlich leicht löslich sind. Sm.-P. 101°; bei dieser Temperatur (auch durch Schwefelsäure von 80 Proc.) verliert sie das Krystallwasser und geht in die wasserfreie Säure, $C_2O_4H_2$, über (Sm.-P. 189°); letztere ist sublimirbar, zerfällt jedoch bei raschem Erhitzen in Kohlensäure und Ameisensäure (S. 164), resp. in Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasser. Die letzteren Producte entstehen auch beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure:

$$C_2H_2O_4 = CO_2 + CO + H_2O.$$

Gegen Salpetersäure und Chlor ist die Oxalsäure beständig; durch Kaliumpermanganat oder Braunstein in saurer Lösung wird sie zu Kohlensäure oxydirt:

$$C_2H_2O_4 + O = 2CO_2 + H_2O.$$

Salze und Derivate. Die **Alkalisalze** (saure und neutrale) sind in Wasser leicht löslich. Das „*Kleesalz*" des Handels ist ein Gemisch des sauren und eines übersauren Kalisalzes, $C_2O_4HK + C_2O_4H_2 + 2H_2O$ (s. S. 160).

Das **Calciumsalz**, $C_2O_4Ca + H_2O$ (oder $3H_2O$), ist in Wasser und Essigsäure unlöslich und zum Nachweis des Kalks wie der Oxalsäure geeignet.

Das **oxalsaure Antimonoxyd** wird wie Brechweinstein in der Färberei als Beize benutzt.

Das **Ferrokaliumoxalat**, $(C_2O_4)_2FeK_2 + H_2O$, dient in der Photographie als kräftiges Reductionsmittel („Oxalat-Entwickler").

Oxalsäureäthylester, *Oxalester*, $C_2O_4(C_2H_5)_2$, direct aus den Componenten darstellbar, ist flüssig, **Oxalsäuremethylester**, $C_2O_4(CH_3)_2$, fest (Tafeln, Sm.-P. 51°); beide destilliren unzersetzt, besitzen aromatischen Geruch und sind leicht verseifbar. Durch partielle Verseifung entsteht z. B. das *Esterkaliumsalz*: **äthyloxalsaures Kali**, $C_2O_4(C_2H_5)K$, aus welchem sowohl die freie, leicht verseifbare **Aethyloxalsäure**, $C_2O_4(C_2H_5)H$, als auch deren Chlorid, **Aethyloxalylchlorid**, $CO_2(C_2H_5)—COCl$, leicht darstellbar sind. Durch Einwirkung von 2 Mol. Ammoniak liefert der Oxalester Oxamid, von 1 Mol. Ammoniak das gemischte Derivat Oxamäthan (s. u.), analog der Bildungsweise 4. der Amide (S. 189).

Oxalylchlorid, $C_2O_2Cl_2$. Aus Oxalester und Phosphorpentachlorid. Heftig riechende Flüssigkeit, S.-P. 70°.

Oxamid, $C_2O_2(NH_2)_2$, das normale Amid der Oxalsäure, entsteht z. B. durch Destillation von Ammoniumoxalat (vergl. S. 189); ferner aus Cyan durch partielle Verseifung. Weisses, krystallinisches Pulver. Als Amid ist es leicht verseifbar und durch Entziehung von Wasser in Cyan überführbar, u. s. f.

Oxamidsäure, $C_2O_2(NH_2)(OH)$, das saure Amid (Amidsäure) der Oxalsäure, entsteht durch Erhitzen von Monoammoniumoxalat. Es bildet ein in kaltem Wasser schwer lösliches, krystallinisches Pulver.

Oxamäthan, *Oxamidsäure-Aethylester*, $CO(NH_2)—CO.OC_2H_5$, (s. o.), weisse Prismen. — Dem Oxamid entspricht das S. 122 erwähnte

Dimethyloxamid, $CO(NHCH_3)—CO(NHCH_3)$, dem Oxamäthan der daselbst erwähnte

Dimethyloxamidsäureäthylester, $CO(N[CH_3]_2)—CO.OC_2H_5$. Durch Phosphorpentachlorid geht das Oxamäthan über in den **Cyankohlensäureester**, $CN—CO.OC_2H_5$, eine scharf riechende Flüssigkeit, welche als halbseitiges Nitril der Oxalsäure zu betrachten ist.

Oximid, $\begin{matrix} CO \\ | \\ CO \end{matrix}\!>\!NH$, entsteht aus Oxamidsäure durch Phosphorpentachlorid. Farblose, in kaltem Wasser sehr wenig lösliche Prismen

von neutraler Reaction. Wird durch heisses Wasser schnell verseift, durch Ammoniak in Oxamid übergeführt (B. **19**, 3228).

Auch **Amid-, Imidchloride** etc. der Oxalsäure sind bekannt.

Malonsäure (Propandisäure), $C_3H_4O_4$, $= CH_2(CO_2H)_2$, *Vorkommen*: in der Runkelrübe.

Bildung. Bei der Oxydation von Aepfelsäure durch Chromsäure (daher der Name); 2) durch Verseifung des Malonylharnstoffs (s. d.) (*Baeyer*);

3) durch Verseifung der Cyanessigsäure (*Kolbe, Müller*; s. Ann. **131**, 348; **204**, 121):

$$CH_2(CN)—CO_2H + 2H_2O = CH_2(CO_2H)_2 + NH_3.$$

Malonsäure bildet grosse Blätter oder Tafeln, die in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Schmelzpunkt 132°. Spaltung beim Erhitzen: s. S. 241.

Malonsäureäthylester, *Malonester*, $CH_2(CO.OC_2H_5)_2$. Dieser, direct durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eine Lösung von Cyanessigsäure in absolutem Alkohol darstellbare Ester, eine schwach aromatisch riechende Flüssigkeit, S.-P. 198°, hat bemerkenswerthe Aehnlichkeit mit dem Acetessigester. Hier wie dort kann Wasserstoff durch Natrium ersetzt werden. Im Malonester ist es wahrscheinlich der Wasserstoff der Methylengruppe, der durch den Einfluss der benachbarten Carbonyle, CO, zu diesem Austausch befähigt wird. Der entstehende **Natriummalonsäureester** tauscht beim Behandeln mit Jodalkyl das Metall mit Leichtigkeit gegen Alkyl aus. Dadurch entstehen Methyl-, Aethyl-, Propyl- etc. -malonsäureester (d. i. höhere Homologe des Malonsäureäthylesters). In diesen kann in genau analoger Weise auch das zweite Wasserstoffatom gegen Natrium und somit gegen Alkyl ausgetauscht werden, wodurch Dialkylmalonsäuren sich bilden. Es ist dies eine *wichtige Darstellungsmethode der höheren zweibasischen Säuren*, welche auch in complicirteren Fällen noch anwendbar ist: „*Malonester-Synthese*". Vgl. *Conrad* und *Bischoff*, Ann. **204**, 121.

Durch Abspaltung von Kohlensäure erhält man aus den alkylirten Malonsäuren höhere einbasische Säuren, z. B. aus N.-Propylmalonsäure die normale Valeriansäure:

$$CH_3—CH_2—CH_2—CH\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} = CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—COOH + CO_2.$$

Auf diese Weise sind die höheren einbasischen Säuren indirect synthetisch darstellbar; s. S. 160, 10ª.

Die beiden Methylenwasserstoffatome des Malonesters sind ferner durch Halogen (**Monochlor-, Dibrommalonsäureester** etc.), dann mittelst salpetriger Säure durch die Isonitrosogruppe (**Isonitrosomalonester** $C(=NOH)(CO_2C_2H_5)_2$) ersetzbar.

Beim Erhitzen von Malonester mit seiner Natriumverbindung entsteht ein Derivat des Phloroglucins (s. d. und B. **18**, 3454).

Bernsteinsäuren. 1) **Gewöhnliche Bernsteinsäure** (Butandisäure), *Aethylenbernsteinsäure*, *acidum succinicum* (von *succinum* = Bernstein), $CO_2H—CH_2—CH_2—CO_2H$. Schon lange bekannt. Zusammensetzung von *Berzelius* ermittelt. *Vorkommen*: im Bernstein, einigen Harzen und Braunkohlen, in vielen Compositen, in unreifen Weintrauben, im Urin, im Blut etc.

Bildung. a) Aus Aethylencyanid nach 2., S. 239.

b) Aus β-Jod-(Cyan-)-propionsäure nach 2a., S. 240.

c) Durch Reduction von Fumar- und Maleïnsäure, $C_4H_4O_4$.

d) Durch Erhitzen ihrer Oxysäuren, Aepfelsäure oder Weinsäure (s. d.), mit Jodwasserstoff, auch durch gewisse Gährungen derselben, z. B. aus ersterer nach der Gleichung:

$$C_4H_5(OH)O_4 + 2HJ = C_4H_6O_4 + J_2 + H_2O.$$

e) Als Nebenproduct bei der geistigen Gährung des Zuckers (S. 89).

f) Durch Oxydation von Fetten, Fettsäuren, Paraffinen mit Salpetersäure.

Darstellung. Aus äpfelsaurem Kalk nach d) durch Gährung, oder durch Destillation von Bernstein.

Die Bernsteinsäure bildet monokline Säulen oder Tafeln von schwach saurem, unangenehmem Geschmack; sie ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Schmelzpunkt 182°; Siedepunkt 235°; bildet beim Destilliren Bernsteinsäureanhydrid (lange Nadeln). Electrolyse s. S. 58 u. 240. Gegen Oxydationsmittel sehr beständig.

Von bernsteinsauren *Salzen* wird das beim Versetzen von Eisenoxydsalzen mit bernsteinsaurem Ammoniak entstehende basische Ferrisalz zur quantitativen Bestimmung des Eisens in der Analyse benutzt. Das Kalksalz ist in Wasser löslich.

Die *Derivate* der Bernsteinsäure entsprechen völlig jenen der Oxalsäure, z. B. **Succinamidsäure**, $C_2H_4(CO_2H)(CO.NH_2)$, analog Oxamidsäure; **Succinylchlorid**, $C_2H_4(COCl)_2$, das Analogon des Acetylchlorids in allen wesentlichen Eigenschaften (vgl. übrigens B. **24**, R. 319).

Succinimid, $C_2H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$, (rhomb. Tafeln), entsteht durch Erhitzen von (saurem) bernsteinsaurem Ammoniak. Die basischen Eigenschaften des Ammoniaks sind in ihm durch den Einfluss der zwei Carbonylgruppen des Säureradicals derart modificirt, dass der Imidwasserstoff gegen Metalle ersetzbar ist (vgl. a. B. **25**, R. 283).

Mono- und **Dibrombernsteinsäure**, $C_2H_3Br(CO_2H)_2$ und $C_2H_2Br_2(CO_2H)_2$, sind leicht direct darstellbar und zur Synthese der Oxybernsteinsäuren von Wichtigkeit.

Durch Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäureäthylester entsteht der mit den Benzolderivaten (s. d.) nahe verwandte **Succinylbernsteinsäureester**, $C_6H_6O_2(CO_2C_2H_5)_2$.

Acetyl- und **Diacetylbernsteinsäureester**: s. S. 238.

2) **Isobernsteinsäure** (Methylpropandisäure), *Aethylidenbernsteinsäure*, $CH_3—CH(CO_2H)_2$. Bildung z. B. durch Malonestersynthese oder aus α-Chlor- (Jod-) -propionsäure (S. 234 und 240). Nadeln oder Prismen; zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Propionsäure (bildet kein Anhydrid, s. S. 241).

Brenzweinsäuren, $C_3H_6(CO_2H)_2$. Die vier der Theorie entsprechenden Säuren sind bekannt, z. B.:

1) **Glutarsäure**, $CO_2H–CH_2–CH_2–CH_2–CO_2H$, (Pentandisäure), *normale Brenzweinsäure*, ist indirect aus der Glutaminsäure (S. 250), und aus Formaldehyd und Malonester erhältlich (B. 27, 2345). Interessant wegen ihrer Beziehung zum Piperidin (s. d.).

2) **Brenzweinsäure**, $CO_2H—CH_2—CH(CH_3)—CO_2H$ (Methylbutandisäure), entsteht bei der trockenen Destillation von Weinsäure (neben Brenztraubensäure); durch Acetessigestersynthese u. s. f. Kleine trikline Prismen, Sm.-P. 117°. Bildet ein Anhydrid. Existirt in zwei optisch activen Formen.

Die **höheren Homologen** (s. Uebersicht S. 239) entstehen besonders durch Oxydation von Fetten, Oelen, Kork (Korksäure) etc. mit Salpetersäure neben Bernstein- und Oxalsäure (s. a. S. 240); die *Adipinsäure* ferner durch Oxydation von Tetrahydro-α-naphtylamin (s. d.).

Trimethylbernsteinsäure entsteht aus Camphersäure durch Oxydation; **Pimelinsäure** aus Salicylsäure durch starke Reduction.

Die symmetrischen *Dialkylbernsteinsäuren* weisen interessante Fälle von Stereoisomerie auf.

B. Ungesättigte zweibasische Säuren, $C_nH_{2n-4}O_4$.

Fumarsäure Maleïnsäure	$C_2H_2(CO_2H)_2$	Itaconsäure Citraconsäure Mesaconsäure	$C_3H_4(CO_2H)_2$
Hydromuconsäure Pyrocinchonsäure	$C_6H_8O_4$	Teraconsäure etc.	$C_7H_{10}O_4$

Die ungesättigten stehen zu den gesättigten zweibasischen Säuren in der gleichen Beziehung wie die Acrylsäure zur Propionsäure. Als Säuren bilden sie analoge Abkömmlinge wie die

Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$; als ungesättigte Verbindungen haben sie ausserdem die Fähigkeit, sich mit zwei Atomen Wasserstoff oder Halogen, oder einem Molecül Halogenwasserstoff zu verbinden.

Bildung. 1) Aus den zweibasischen Oxysäuren (s. Aepfelsäure) durch Wasserabspaltung. Die Aepfelsäure liefert bei der Destillation Wasser, Fumarsäure und Maleïnsäureanhydrid; letzteres geht über, erstere bleibt im Rückstande:

$$C_4H_6O_5 = C_4H_4O_4 + H_2O.$$

Die Citronensäure bildet in ähnlicher Weise Kohlensäure, Wasser, Itaconsäure und Citraconsäureanhydrid.

2) Aus den Monohalogensubstitutionsproducten der Bernsteinsäure und ihrer Homologen durch Abspaltung von Halogenwasserstoff; so giebt Monobrombernsteinsäure Fumarsäure ($C_4H_5BrO_4 - HBr = C_4H_4O_4$).

2a) Aus den analogen Disubstitutionsproducten durch Abspaltung des Halogens.

3) Synthetisch ist Fumarsäure aus Acetylendijodid, $C_2H_2J_2$, dargestellt worden, wie Bernsteinsäure aus Aethylenbromid.

Die **Isomerien** der Säuren $C_nH_{2n-4}O_4$ sind von hohem Interesse (s. f. S.).

Constitution. Die Säuren dieser Reihe können als Dicarbonsäuren der Olefine betrachtet werden, so die Fumar- und Maleïnsäure, $C_2H_2(CO_2H)_2$, als solche des Aethylens u. s. f. Ihre erste Bildungsweise (s. o.) entspricht ganz der Bildung des Aethylens aus Alkohol oder derjenigen der Acrylsäure aus Aethylenmilchsäure, die zweite der Bildung von Aethylen aus Aethyljodid.

Maleïnsäure (cis-Butendisäure), $C_4H_4O_4$. Grosse Prismen von kratzend saurem, ekelerregendem Geschmack, in kaltem Wasser sehr leicht löslich. Destillirt unzersetzt unter theilweisem Uebergang in Maleïnsäureanhydrid, $C_2H_2(CO)_2O$. Darstellbar durch Erhitzen des Acetylderivats der Aepfelsäure (s. S. 249, oder aus Fumarsäure mittelst Phosphoroxychlorid (Ann. 268, 255).

Die isomere **Fumarsäure** (trans-Butendisäure) findet sich in Fumaria officinalis, verschiedenen Pilzen, in den Trüffeln, im isländischen Moos etc. Sie entsteht aus Maleïnsäure durch längeres Erhitzen auf 130°, sowie unter dem Einfluss von Bromwasserstoff und anderen Säuren. Darst.: A. 268, 255. Sie bildet kleine, stark und rein sauer schmeckende Prismen und ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Sie sublimirt gegen 200° unter Bildung von Maleïnsäureanhydrid.

Beide Säuren sind durch Behandeln ihrer Silbersalze mit Alkyljodid in ihre Ester überführbar. Letztere stehen in analoger naher

Beziehung zu einander; **Maleïnester** wird z. B. durch Erwärmen mit Jod in **Fumarester** verwandelt, und letzterer entsteht direct bei der Esterification der Maleïnsäure durch Chlorwasserstoff in Alkohol.

Mit nascirendem Wasserstoff geben beide Säuren dieselbe (die gewöhnliche) Bernsteinsäure, und enthalten mithin die gleiche Kohlenstoffkette, woraus sich für beide dieselbe Constitutionsformel, $CO_2H{-}CH{=}CH{-}CO_2H$, ergiebt.

Die beiden Säuren sind daher stereoisomer. Man giebt ihnen nach *van't Hoff* unter Anwendung der S. 24 besprochenen abgekürzten Bezeichnung die folgenden Formeln:

$H{-}C{-}CO.OH$	$HO.OC{-}C{-}H$
$\|\|$	$\|\|$
$H{-}C{-}CO.OH$	$H{-}C{-}CO.OH$ '
Maleïnsäure	Fumarsäure

welche die Neigung der Maleïnsäure zur Anhydridbildung durch die „correspondirende" Stellung der Carboxylgruppen zu erklären gestatten.

An der Hand dieser Anschauung werden die meisten Uebergänge von der Maleïnsäure zur Fumarsäure und umgekehrt verständlich (*J. Wislicenus*, in seiner S. 22 citirten Broschüre). Vgl. dagegen *Fittig*, A. **195**, 56; **259**, 30; *Anschütz*, A. **254**, 168; s. a. *Kekulé*, A. Spl. I, 129; II, 111; *Skraup*, B. **24**, R. 822; *Wislicenus*, A. **272**, 97.

Höhere Homologe: *Fittig*, B. **26**, 43; **27**, 2680.

Anhang. **Acetylendicarbonsäure**, $CO_2H{-}C{\equiv}C{-}CO_2H$ (Butindisäure), entsteht aus Dibrombernsteinsäure durch Abspaltung von Bromwasserstoff. Tafeln, Schmelzpunkt 175°. Geht leicht unter Abspaltung von Kohlensäure in Propargylsäure bezw. Acetylen über.

Diacetylendicarbonsäure, $CO_2H{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CO_2H$, und **Tetracetylendicarbonsäure** (Decantetrindisäure), $CO_2H{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}CO_2H$ (*Baeyer*, B. **15**, 2695; **18**, 2269), zeigen mit wachsender Kettenlänge zunehmende Tendenz zu explodiren (vgl. Acetylenkupfer). Theorie der Explosion: B. **18**, 2277.

C. Dreiwerthige zweibasische Säuren, $C_nH_{2n-2}O_5$.

1. **Tartronsäure** (Propanoldisäure), $CH(OH)(CO_2H)_2$, $= C_3H_4O_5$. In Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, grosse Prismen ($+ \frac{1}{2} H_2O$), die nicht unzersetzt destilliren, sondern beim Erhitzen in Kohlensäure, Wasser und Glycolid zerfallen.

Bildung. 1. Als Oxymalonsäure aus Monochlormalonsäure durch Austausch von Chlor gegen Hydroxyl.

2. Als Derivat des dreiwerthigen Glycerins aus diesem durch Oxydation mit Kaliumpermanganat.

3. Aus der zugehörigen Ketonsäure, der Mesoxalsäure, $CO(CO_2H)_2$ (S. 256), durch Reduction, wie Milchsäure aus Brenztraubensäure.

Darstellung. Durch (freiwillige) Zersetzung der sogenannten Nitroweinsäure (S. 254, *Dessaignes*; Zwischenproduct ist Dioxyweinsäure, *Kekulé*); oder aus Chloralcyanhydrat (B. **18**, 2852).

2. **Aepfelsäure,** (Butanoldisäure), *Oxybernsteinsäure, Acidum malicum*, (*Scheele* 1785), $C_4H_6O_5$, $= C_2H_3(OH)(CO_2H)_2$, $= CO_2H—CH_2—CH(OH)—CO_2H$. *Vorkommen.* Im Pflanzenreiche weit verbreitet, so in unreifen Aepfeln, Weintrauben, Vogelbeeren, in der Berberitze, den Quitten, den Crassulaceen etc.

Bildung. 1. Aus Monobrombernsteinsäure durch feuchtes Silberoxyd:

$$C_2H_3Br(CO_2H)_2 + H_2O = C_2H_3(OH)(CO_2H)_2 + HBr.$$

2. Durch Reduction von Weinsäure oder Traubensäure mit Jodwasserstoff, von Oxalessigsäure (S. 256) mit Natriumamalgam.

3. Aus Asparagin (oder A.-säure) durch salpetrige Säure.

4. Aus Fumar- oder Maleïnsäure durch Erhitzen mit Wasser (Ann. **192**, 80).

Darstellung aus unreifen Vogelbeeren. Die Aepfelsäure bildet glänzende, gewöhnlich zu kugeligen Massen vereinigte, zerfliessliche Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht, in Aether wenig löslich sind. Sie schmilzt bei 100° und liefert bei der Destillation Fumarsäure und Maleïnsäureanhydrid (S. 247).

Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, entsteht die **„Cumalinsäure"**, $C_5H_3O_2(CO_2H)$ (*v. Pechmann*, A. **264**, 261; **273**, 164).

Die Aepfelsäure existirt in den drei theoretisch möglichen, *optisch verschiedenen Modificationen* (S. 252). Die natürliche Säure ist in verdünnter Lösung linksdrehend, die aus Rechtsweinsäure gewonnene rechtsdrehend, die aus Traubensäure, Bernsteinsäure oder Fumarsäure dargestellte inactiv und in Rechts- und Linksäpfelsäure spaltbar.

Die Alkalisalze der Aepfelsäure sind in Wasser leicht löslich; das neutrale Kalksalz ist schwer, das saure leicht löslich. — Als Alkohol bildet sie z. B. eine **Acetyläpfelsäure,** $C_2H_3(O.C_2H_3O)(CO_2H)_2$.

Amide und Amin der Aepfelsäure. Wie die Glycolsäure bildet die Aepfelsäure sowohl als Säure Amide (verseifbar), als auch als Alkohol ein (nicht verseifbares) Amin.

Die Amide sind: **Malamid,** $C_2H_3(OH)(CO.NH_2)_2$ (Prismen), und **Malamidsäure,** $C_2H_3(OH)(CO.NH_2)(CO_2H)$ (als Aethylester bekannt). Das alkoholische Amin, die Asparaginsäure, $C_2H_3(NH_2)(CO_2H)_2$, vereinigt in sich die Eigenschaften einer Base und einer Säure, wie das Glycocoll, hat aber überwiegend Säurecharakter. Ihr saures Amid ist das Asparagin,

$C_2H_3(NH_2)(CO.NH_2)(CO_2H)$; ihr neutrales Amid das Asparaginamid, $C_2H_3(NH_2)(CO.NH_2)_2$.

Das **Asparagin** findet sich im Pflanzenreiche weit verbreitet, so in jungen Baumblättern, in den Runkelrüben, den Kartoffeln; in den Schösslingen der Erbsen, Bohnen, Wicken; in den Spargeln (darin zuerst [1805] aufgefunden). Glänzende, rhombische, linkshemiëdrische Prismen ($+ H_2O$), in heissem Wasser leicht, in Alkohol und Aether nicht löslich. Geht durch Verseifung in Asparaginsäure über. Isomer Malamid. Optisch linksdrehend.

Ein *rechtsdrehendes* Asparagin ist gleichfalls aus Wickenkeimlingen erhalten worden (B. **20**, Ref. 510); es besitzt süssen Geschmack und vereinigt sich mit dem linksdrehenden nicht zu einer inactiven Modification.

Synthetische Darstellung und Constitution: B. **22**, R. 241 und 243.

Die **Asparaginsäure** kommt in der Rübenmelasse vor und entsteht aus den Eiweisskörpern durch Zersetzung mit Säuren oder Alkalien als wichtiges Spaltungsproduct. Sie bildet kleine, rhombische, in heissem Wasser ziemlich lösliche Tafeln. Salpetrige Säure verwandelt sie wie das Asparagin in Aepfelsäure (normale Amin- und Amidreaction). Sie existirt in mehreren optisch verschiedenen Modificationen und ist synthetisch z. B. aus Brombernsteinsäure und Ammoniak dargestellt worden.

So wie das Glycocoll als Aminoessigsäure, so ist die Asparaginsäure als Aminobernsteinsäure zu betrachten.

Isomere und Homologe der Aepfelsäure sind bekannt.

Höhere Homologe.

α- u. β-Oxyglutars.
Itamalsäure
Citramalsäure
} $C_3H_5(OH)(CO_2H)_2$

Diaterebinsäure, $C_5H_9(OH)(CO_2H)_2$ u. s. f.

Ammoniakderivate der α-Oxyglutarsäure sind die dem Asparagin und der Asparaginsäure homologen Verbindungen **Glutamin**, $C_3H_5(NH_2)(CO.NH_2)(CO_2H)$, und **Glutaminsäure**, $C_3H_5(NH_2)(CO_2H)_2$, von denen ersteres gleichfalls in den Runkelrüben, Wicken- und Kürbiskeimen enthalten ist, letztere neben Asparaginsäure und Leucin durch Kochen der Eiweisskörper mit verdünnter Schwefelsäure entsteht.

Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4$, ein Lacton der Diaterebinsäure, entsteht bei der Oxydation von Terpenen.

D. Vierwerthige zweibasische Säuren.

Vierwerthig zweibasisch sind Säuren, welche die Eigenschaften eines zweiwerthigen Alkohols und einer zweibasischen

Säure in sich vereinigen. Sie sind der Theorie nach durch die Anwesenheit von zwei alkoholischen Hydroxylen und zwei Carboxylen charakterisirt.

Das einfachst-mögliche Glied der Reihe, die Verbindung $C(OH)_2(CO_2H)_2$, ist, da es zwei Hydroxyle an einem Kohlenstoffatom enthält, unbeständig und hat nicht den Charakter einer Alkoholsäure, sondern den des Hydrates einer Ketonsäure (s. Mesoxalsäure, S. 256).

Weinsäure (Butandioldisäure), *Oxyäpfelsäure*, $C_4H_6O_6$, $= C_2H_2(OH)_2(CO_2H)_2$, $= CO_2H–CH(OH)–CH(OH)–CO_2H$. Existirt in vier Modificationen (S. 39):

1) *gewöhnliche, d-* oder *Rechtsweinsäure*, Sm.-P. 170°;

2) *l-* oder *Linksweinsäure*, Schmelzp. 170°;

3) *Traubensäure*, Paraweinsäure, „d-l"-W., Schmelzp. 206°;

4) *i-* oder *inactive W.*, Meso-(Anti-)weinsäure, Sm.-P. 143°.

Die beiden ersten Säuren drehen die Polarisationsebene des Lichtes gleich stark, aber in entgegengesetzter Richtung. Durch ihre Vereinigung entsteht die inactive Traubensäure, welche wieder in die Componenten gespalten werden kann (s. u.). Die vierte, gleichfalls inactive Weinsäure zeigt eine derartige Spaltbarkeit nicht, ist aber in die anderen Modificationen überführbar.

Bildung. 1. Oxydation von Mannit mittelst Salpetersäure liefert Traubensäure; die von Sorbin Mesoweinsäure.

2. Behandlung der Dibrombernsteinsäure (S. 246), $C_2H_2Br_2(CO_2H)_2$, mit feuchtem Silberoxyd giebt Traubensäure und Mesoweinsäure (*Kekulé*).

3. Das Cyanhydrin des Glyoxals (S. 229) besteht aus einem Gemenge von Mesowein- und Traubensäurenitril, welche durch Verseifung die zugehörigen Säuren geben.

4. Glyoxalsäure giebt durch Reduction, unter Condensation zweier Molecüle, Traubensäure.

5. Oxydation der Fumarsäure mittelst Kaliumpermanganat liefert Traubensäure; die der Maleïnsäure Mesoweinsäure (*Kekulé*).

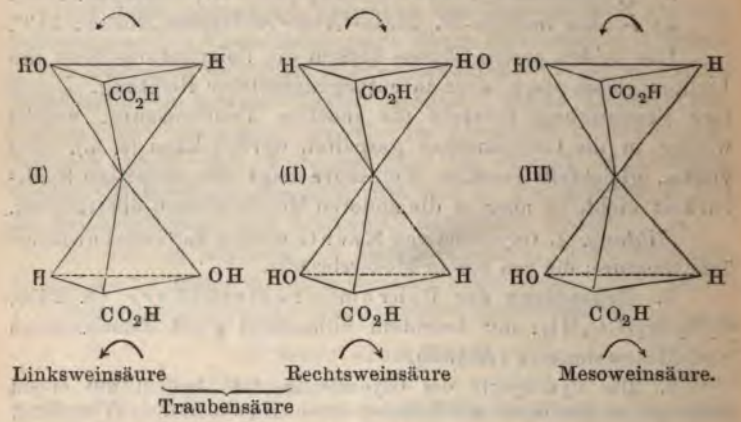
6. Rechts- oder Linksweinsäure, mit etwas Wasser auf 170° erhitzt, bilden Traubensäure und Mesoweinsäure; Mesoweinsäure geht unter analogen Bedingungen partiell in Traubensäure über (Gleichgewichtszustand). — Spaltung der Traubensäure s. u.

Die *Constitution* der Weinsäure folgt sowohl aus ihren Beziehungen zur Bernsteinsäure (siehe Bildungsweise 2) als aus jenen zum Glyoxal (Bildungsweise 3).

Isomerien der Weinsäuren. Nach der Theorie von *Le Bel* und *van't Hoff* enthält die Weinsäure, CO . OH–C*H(OH)–C*H(OH)–CO . OH,

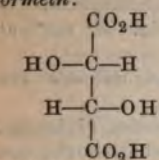
zwei *asymmetrische Kohlenstoffatome* (durch * bezeichnet, s. S. 22), welche ihre optische Activität bedingen. Die Activität steht nach S. 40 mit der räumlichen Anordnung der an die genannten Kohlenstoffatome gebundenen Atome bezw. Gruppen H, OH und COOH im Zusammenhange. Diese Anordnung kann nun an den zwei Kohlenstoffatomen entweder gleich oder verschieden sein. Ist sie gleich, so verstärkt sich ihre Wirkung, ist sie verschieden, so hebt sich ihre Wirkung auf (*intramolecularer Ausgleich*). Im ersteren Falle können die Molecüle entweder rechtsdrehend oder gleich stark linksdrehend sein (Rechts- und Links-Weinsäure), in letzterem sind sie optisch inactiv (Mesoweinsäure). Ausserdem entsteht eine inactive oder „d-l-"Substanz durch die „*racemische*" *Verbindung* gleich vieler rechts- und linksdrehender Molecüle (Traubensäure).

Diese Verhältnisse werden körperlich folgendermaassen dargestellt:

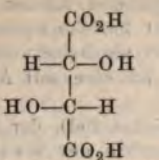


Trennt man in Fig. (II) die Verbindung der beiden Tetraëder an der gemeinsamen Spitze, klappt das obere herunter und legt es mit jener Spitze nach oben neben das untere, so kann durch Drehen leicht eine Lage erzielt werden, welche klar ersichtlich macht, dass die Bewegungsrichtung, von Gruppe OH über H nach CO_2H, für beide Tetraëder dieselbe ist (nämlich im Sinne der Bewegung eines Uhrzeigers). Ein Gleiches gilt für Fig. (I), nur ist hier die analoge Bewegungsrichtung für beide Tetraëder die entgegengesetzte. Bei Fig. (III) ergiebt sich dagegen, dass die genannte Reihenfolge beim herabgeklappten Tetraëder die entgegengesetzte wie bei dem unteren ist. Ist also die optische Activität der Tetraëder von der Reihenfolge der substituirenden Gruppen abhängig, so werden sich die entsprechenden Kräfte bei (I) und (II) verstärken, bei (III) aber ausgleichen: das Molecül (III) ist inactiv, (I) und (II) sind activ, aber in entgegengesetztem Sinne.

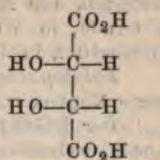
Durch Projection der körperlichen Figuren auf die Ebene des Papieres erhält man (*E. Fischer*, B. **24**, 2684) folgende *Projectionsformeln:*



Linksweinsäure

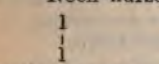


Rechtsweinsäure

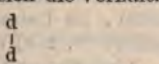


Mesoweinsäure.

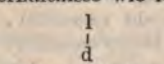
Noch kürzer lassen sich die Verhältnisse wie folgt exemplificiren:



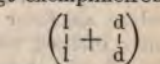
Linksweinsäure



Rechtsweinsäure



Mesoweinsäure



Traubensäure.

1. **Rechtsweinsäure** (Acidum tartaricum). *Entdeckt* von *Scheele* 1769. *Vorkommen:* In freiem Zustande oder als Salz, zumal als saures Kalisalz, in verschiedenen Früchten, namentlich im Traubensafte, aus dem sich bei der Gährung das saure Kalisalz, der Weinstein (tartarus), krystallinisch abscheidet.

Derselbe wird durch Kochen mit Kreide und Zusatz von Chlorcalcium in das neutrale Kalksalz übergeführt, und die Säure hieraus durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt.

Sie bildet durchsichtige, monokline, hemimorphe Prismen von stark und rein saurem Geschmack und ist in Wasser ungemein leicht, auch in Alkohol leicht löslich, in Aether fast unlöslich. Schmelzpunkt 170°. Reducirt beim Erhitzen ammoniakalische Silberlösung. Geht beim Schmelzen in eine amorphe Modification dann in ein Anhydrid über; bei stärkerem Erhitzen verkohlt sie unter Verbreitung eines charakteristischen Geruchs und Bildung von Brenztraubensäure und Brenzweinsäure. Oxydation führt zu Dioxyweinsäure oder Tartronsäure, dann zu Kohlensäure, Ameisensäure etc.

Weinsäure wird in der Medicin, der Färberei etc. verwendet.

Neutrales Kaliumtartrat, $C_4H_4O_6K_2 + {}^1/_2H_2O$, bildet monokline, in Wasser leicht lösliche Prismen.

Saures Kaliumtartrat, Weinstein oder *Cremor tartari*, $C_4H_5O_6K$, bildet in Wasser schwer lösliche, kleine rhombische Krystalle von säuerlichem Geschmack; findet Verwendung in der Färberei, Medicin etc.

Kaliumnatriumtartrat, Rochelle- oder **Seignettesalz,** $C_4H_4O_6KNa + 4H_2O$, (1672) bildet grosse, prächtige, rhombische Säulen.

Weinsaurer Kalk, $C_4H_4O_6Ca + 4H_2O$, ist ein in Wasser unlösliches, in kalter Natronlauge lösliches Pulver; es wird daraus beim Erhitzen als Gallerte abgeschieden, löst sich aber wieder beim Erkalten.

Kaliumantimonyltartrat, Brechweinstein, *Tartarus emeticus*, $C_4H_4(SbO)'KO_6 + \frac{1}{2}H_2O$ (s. B. 15, 1540). Wird durch Erhitzen von Weinstein mit Antimonoxyd und Wasser erhalten. Rhombische, verwitternde, in Wasser leicht lösliche Pyramiden. Giftig. Er wird als Brechmittel, in der Färberei als Beize verwendet.

Fehling'sche Lösung ist eine mit Alkali und Seignettesalz versetzte Kupfervitriollösung.

Der **Diäthylester** (dickes Oel), der **Monoäthylester** (Prismen), **Acetylweinsäure** und **Amide** der Weinsäure sind bekannt; desgleichen verschiedene Anhydride. Als Alkohol bildet sie einen Di-salpetersäureester, die sogenannte **Nitroweinsäure,** $C_2H_2(O.NO_2)_2(CO_2H)_2$, welche als Ester leicht verseifbar, im Uebrigen leicht zersetzlich ist unter Bildung von Dioxyweinsäure (S. 256) resp. Tartronsäure.

2. **Linksweinsäure.** Ist chemisch und auch in fast allen physicalischen Eigenschaften identisch mit der d-Weinsäure, unterscheidet sich von derselben jedoch durch ihre Linksdrehung. Die krystallisirten Salze zeigen hemiëdrische Flächen, wie die Salze der d-Säure, aber von entgegengesetzter Lage (s. u.). — Werden gleiche Mengen der beiden Säuren in concentrirter wässeriger Lösung vermischt, so entsteht unter Erwärmung die

3. **Traubensäure,** *acidum racemicum*, *Paraweinsäure*, $[C_4H_6O_6 + C_4H_6O_6] + 2H_2O$.

Zusammensetzung ermittelt von Berzelius, welcher sie als verschieden von der Weinsäure, aber procentisch gleich zusammengesetzt erkannte, 1829.

Die Traubensäure wird aus der Weinsteinmutterlauge gewonnen. Sie unterscheidet sich von der Rechtsweinsäure dadurch, dass ihre Krystalle triklin sind und an der Luft verwittern, dass sie in Wasser weniger löslich ist, in freier Form Chlorcalciumlösung zu fällen vermag und optisch inactiv ist. Auch in Krystallwassergehalt und Löslichkeit der Salze, wie in den Estern, zeigen sich kleine Differenzen. Die Salze heissen Racemate.

In verdünnter wässeriger Lösung ist Traubensäure vollständig in d- und l-Weinsäure gespalten. Sie ist daher als eine lockere (sog. „*racemische*") Verbindung (vielleicht mehr physicalischer Natur) der beiden activen Säuren aufzufassen, deren Existenz hauptsächlich auf den festen Zustand beschränkt bleibt.

Beim Verdunsten einer Lösung von Natriumammoniumracemat, $2(C_4H_4Na(NH_4)O_6) + 8H_2O$, erhält man schöne rhombische Krystalle, welche hemiëdrische Flächen zeigen. *Pasteur* fand, dass diese nicht stets gleiche Lage haben, sondern dass gewisse Krystalle rechtshemiëdrisch, andere linkshemiëdrisch sind (so dass die einen Krystalle die Spiegelbilder der anderen vorstellen). Beide Arten von Krystallen

sind optisch activ, die einen rechts-, die anderen linksdrehend. Sondert man die gleichartigen Krystalle und stellt aus ihnen die freie Säure dar, so ist diese nicht mehr Traubensäure, sondern der eine Theil Rechts-, der andere Linksweinsäure.

Eine analoge Spaltung der Traubensäure ist auch durch Cinchoninsalze (B. 29, 42), oder durch Pilzaussaat möglich (vgl. S. 39).

4. **Mesoweinsäure,** $C_4H_6O_6 + H_2O$ (S. 251), bildet verwitternde, rechtwinkelige Tafeln. Schmelzpunkt (wasserfrei) 143°. Das saure Kalisalz ist in Wasser leicht löslich.

E. Fünf- und sechswerthige zweibasische Säuren.

Fünfwerthig: Trioxyglutarsäure, $C_3H_3(OH)_3(CO_2H)_2$.

Sechswerthig: Dioxyweinsäure, $C_2(OH)_4(CO_2H)_2$ (s. Ketonsäuren).

Zuckersäure / Schleimsäure, $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2$.

Manche dieser Säuren bilden Lactone (S. 225), die sog. Lactonsäuren, und auch wohl Doppellactone. Vgl. *Fittig*, A. 255, 1 ff.

Trioxyglutarsäuren, $CO_2H—[CH.OH]_3—CO_2H$, sind ein häufig entstehendes Oxydationsproduct von Zuckerarten, z. B. von Xylose, Arabinose. Die Theorie lässt vier Stereoisomere voraussehen.

Zuckersäure entsteht bei der Oxydation von Rohrzucker, Glucose, Gulose, Gulonsäure, Mannit oder Stärke mit Salpetersäure und existirt als d-, l- und i-Zuckersäure (s. Glucosen); d-Zuckersäure geht durch Reduction in Glucuronsäure (S. 231), durch Oxydation in d-Weinsäure über. Zerfliesslich.

Schleimsäure entsteht bei der Oxydation des Dulcits, der Gummiarten und Pflanzenschleime, sowie des Milchzuckers. In Wasser schwer löslich (weisses krystallinisches Pulver). Optisch inactiv durch den symmetrischen Bau des Molecüles. Weitere Oxydation führt zu Traubensäure. Geht leicht in Furanderivate (s. d.) über.

Die Theorie lässt im Ganzen zehn stereoisomere Säuren, $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2$, voraussehen, nämlich vier optisch active Paare und zwei durch innere Compensation inactive Verbindungen (analog der Mesoweinsäure). Dieselben sind sämmtlich bekannt: je zwei optisch **active Zucker-, Mannozucker-, Idozucker-** und **Taloschleimsäuren,** sowie je eine **inactive Schleim-** und **Alloschleimsäure** (*E. Fischer*, B. 27, 3208).

Ihre Beziehungen zu den Hexosen sind aus der bei diesen zu gebenden Tabelle näher ersichtlich.

F. Zweibasische Ketonsäuren.

Zweibasische Ketonsäuren vereinigen in sich die Eigenschaften eines Ketons und einer zweibasischen Säure. Ihre Ester zeigen wie

die β-Ketonsäureester, z. B. Acetessigester (S. 236) „*Ketonspaltung*“ und „*Säurespaltung*“, ausserdem aber auch noch „*Kohlenoxydspaltung*“; so zerfällt z. B. Oxalessigester beim Erhitzen in CO und Malonester (*W. Wislicenus*, B. **27**, 792). Bekannt sind:

1. **Mesoxalsäure,** $CO(CO_2H)_2 + H_2O$ oder $C(OH)_2(CO_2H)_2$. Entsteht aus Glycerin durch geeignete Oxydation; aus Dibrommalonsäure, $CBr_2(CO_2H)_2$, durch Barytwasser oder Silberoyyd:

$$CBr_2(CO_2H)_2 + H_2O = CO(CO_2H)_2 + 2HBr;$$

ferner aus Alloxan (S. 291) durch Kochen mit Barytwasser. Bildet zerfliessliche Prismen ($+ H_2O$).

Als Keton vereinigt sie sich mit Natriumbisulfit, reagirt mit Hydroxylamin (S. 151) und wird durch nascirenden Wasserstoff zur zugehörigen secundären Alkoholsäure, der **Tartronsäure**, reducirt: $CO(CO_2H)_2 + H_2 = CH(OH)(CO_2H)_2$.

Da die Säure und ihre Salze noch über 100° ein Molecül Wasser enthalten, so dürfte dies chemisch gebunden sein, wie im Chloralhydrat, entsprechend der Formel $C(OH)_2(CO_2H)_2$: „**Dioxymalonsäure**“. Vom Aethylester sind in der That zwei Modificationen bekannt: $C(OH)_2(CO_2C_2H_5)_2$ und $CO(CO_2C_2H_5)_2$.

2. **Oxalessigsäure,** $CO_2H—CH_2—CO—CO_2H$ (Butanondisäure), entsteht als Aethylester durch Einwirkung von Natriumäthylat auf ein Gemisch von Oxalester und Essigester, auch durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Acetylendicarbonsäureester. Der Ester, ein farbloses Oel, dessen alkoholische Lösung von Eisenchlorid intensiv dunkelroth gefärbt wird, dient gleich dem Acetessigester zu manchen Synthesen (*W. Wislicenus*) und hat wahrscheinlich die „Enol“formel eines Oxymaleïn(fumar?)esters, $CO_2R—CH=C(OH)—CO_2R$.

3. **Acetondicarbonsäure,** $CO=(CH_2—CO_2H)_2$ (Pentanondisäure), entsteht aus Citronensäure durch concentrirte Schwefelsäure. Zerfällt leicht in Aceton und Kohlensäure (s. A. **261**, 151).

4. **Dioxyweinsäure,** $CO_2H—CO—CO—CO_2H$, oder wohl $CO_2H—C(OH)_2—C(OH)_2—CO_2H$ (*Kekulé*, A. **221**, 230). Entsteht aus Brenzcatechin (s. d.) durch salpetrige Säure, und aus Nitroweinsäure (S. 254) durch allmälige Zersetzung. Krystalle, Sm.-P. 98°. Leicht zersetzlich. Das charakteristische, schwer lösliche **Natronsalz** zerfällt leicht in Kohlensäure und tartronsaures Natron. Reagirt mit 2 Mol. Hydroxylamin. Mit Phenylhydrazinsulfosäure entsteht ein gelber Farbstoff, das **Tartrazin.** Natriumbisulfit führt in Glyoxal über.

5. **Acetondiessigsäure,** *Hydrochelidonsäure*, $CO[CH_2—CH_2.CO_2H]_2$, vergl. A. **253**, 206; **267**, 48.

6. **Diacetbernsteinsäure,** $\begin{matrix} CH_3—CO.CH.CO_2H \\ | \\ CH_3—CO.CH.CO_2H \end{matrix}$, s. S. 238. Ihr Ester steht in naher Beziehung zum Acetonylaceton, das daraus leicht durch Natronlauge darstellbar ist (Ketonspaltung; vgl. B. **22**, 2100).

7. **Diacetylglutarsäure**, $CH_2<\begin{matrix}CH(CO-CH_3)-CO_2H\\CH(CO-CH_3)-CO_2H\end{matrix}$, Methylenbisacetessigsäure, bezw. ihr Ester (Darstellung: S. 237) führt leicht unter Ringschliessung einerseits zu Tetrahydrobenzolderivaten, andererseits bei Gegenwart von Ammoniak zu Pyridinabkömmlingen (*Knövenagel*, A. 281, 94).

XI. Drei- bis sechsbasische Säuren.

Dreibasische organische Säuren sind solche, welche wie die Phosphorsäure drei Reihen von Salzen (neutrale, einfach saure, doppelt saure) zu bilden im Stande sind. Sie enthalten der Theorie nach drei Carboxylgruppen. Es giebt sowohl dreiwerthige dreibasische Säuren, von reinem Säurecharakter: Aethan-, Propan- etc. -tricarbonsäure, als auch vierwerthige, fünfwerthige und sechswerthige dreibasische Säuren: Alkoholsäuren. Ferner können sie sich wieder von gesättigten oder von ungesättigten Kohlenwasserstoffen ableiten.

A. Dreiwerthige dreibasische Säuren.

1. Aethantricarbonsäure, $C_2H_3(CO_2H)_3$,
2. Propantricarbonsäure, $C_3H_5(CO_2H)_3$,
3. Tricarballylsäure, $C_3H_5(CO_2H)_3$.

Die Säuren 1 und 2 sind durch Malonestersynthesen dargestellt worden; man kennt sie vorwiegend als Ester; in freier Form zerfallen sie beim Erhitzen leicht in Kohlensäure und zweibasische Säuren.

Tricarballylsäure (Pentandisäure-3-carbonsäure), *sym.* (s. u.) *Propantricarbonsäure* (Säure 2 ist unsymmetrisch constituirt). *Vorkommen:* In unreifen Runkelrüben. Rhombische Prismen, in Wasser etc. leicht löslich; Sm.-P. 166°. *Entsteht* a) aus Aconitsäure (s. u.) durch Addition von Wasserstoff, b) aus Citronensäure durch Erhitzen mit Jodwasserstoff, c) synthetisch aus Glycerin durch Ueberführung in Tribromhydrin, $C_3H_5Br_3$, Behandeln desselben mit Cyankalium und Verseifung des gebildeten Cyanids, $C_3H_5(CN)_3$. Da im Glycerin die drei Hydroxyle auf die drei Kohlenstoffatome vertheilt sind, so ist ein Gleiches bezüglich der eintretenden Carboxyle in der Säure der Fall; sie hat daher die symmetrische Constitution:

$$\begin{matrix}CH_2-CO_2H\\ \dot{C}H-CO_2H\\ \dot{C}H_2-CO_2H.\end{matrix}$$

Eine *ungesättigte dreibasische Säure*

ist die **Aconitsäure**, $C_3H_3(CO_2H)_3$, welche zwei Wasserstoffatome weniger als Tricarballylsäure enthält. Sie findet sich in der Natur in Aconitum Napellus, in Schachtelhalmen, im Zuckerrohr, in der Runkelrübe u. s. f. Entsteht beim Erhitzen der Citronensäure, $C_6H_8O_7$, unter Abspaltung von Wasser. In Wasser leicht lösliche, krystallisirbare, starke Säure, Sm.-P. 191°. Nascirender Wasserstoff verwandelt sie in Tricarballylsäure; daher ist sie eine ungesättigte Säure von der Constitution:

$$\begin{array}{l} CH{-}CO_2H \\ \dot{C}{-}{-}CO_2H \\ \dot{C}H_2{-}CO_2H. \end{array}$$

Eine Synthese der Aconitsäure aus Essig- und Oxalsäure, welche ihrer Bildung in den Pflanzen vielleicht nahe kommt, s. B. **24**, 120.

B. Vierwerthige dreibasische Säuren.

Citronensäure, *Acidum citricum*, $C_6H_8O_7 = C_3H_4(OH)(CO_2H)_3$ (*Scheele* 1784; als dreibasisch erkannt von *Liebig* 1838). *Findet sich* im freien Zustande in den Citronen, Orangen, Preisselbeeren, gemischt mit Aepfelsäure in den Stachelbeeren u. s. f.; als Kalksalz im Waid, in Runkelrüben etc.

Synthesen: a) aus Acetondicarbonsäure und Blausäure: **A. 261**, 151; b) aus β-Dichloraceton, wie folgt:

CH_2Cl	CH_2Cl	CH_2Cl	$CH_2.CN$	$CH_2.CO_2H$
$\dot{C}O$	$\dot{C}(OH){-}CN$	$\dot{C}(OH){-}CO_2H$	$\dot{C}(OH){-}CO_2H$	$\dot{C}(OH).CO_2H$
$\dot{C}H_2Cl$	$\dot{C}H_2Cl$	$\dot{C}H_2Cl$	$\dot{C}H_2.CN$	$\dot{C}H_2.CO_2H.$

Darstellung: aus dem Citronensaft vermittelst des Kalksalzes; auch aus Traubenzucker durch einen gährungsartigen Vorgang mittelst gewisser Schimmelpilze (*Wehmer*, B. **27**, R. 78).

Die *Constitution* der Citronensäure ergiebt sich aus ihrer Beziehung zu Aconitsäure (welche aus ihr entsteht, wie Aethylen aus Alkohol) und aus den Synthesen zu:

$$\begin{array}{l} CH_2{-}{-}CO_2H \\ \dot{C}(OH){-}CO_2H \\ \dot{C}H_2{-}{-}CO_2H. \end{array}$$

Grosse rhombische Prismen ($+ H_2O$), in Wasser sehr leicht, in Alkohol ziemlich leicht, in Aether sehr schwer löslich. Wird

bei 130° wasserfrei, schmilzt dann bei 153° und zerfällt bei höherer Temperatur in Aconitsäure, ferner Kohlensäure, Itaconsäure und Citraconsäureanhydrid, auch Aceton. Oxydationsmittel führen tiefgreifende Zersetzung herbei.

Der **citronensaure Kalk** fällt beim Kochen einer Mischung von Chlorcalcium und citronensaurem Alkali als weisses sandiges Pulver nieder. Die drei Reihen von Salzen sind wohl charakterisirt; die Alkalisalze sind wasserlöslich, die anderen meist unlöslich. Weitere Derivate sind z. B.: **Citronensäure-mono-, di-** und **tri-äthylester**; sodann **Acetylcitronensäureester**, $C_3H_4(O \cdot C_2H_3O)(CO_2C_2H_5)_3$, welcher unzersetzt siedet und den Alkoholcharakter der Citronensäure documentirt; **Amide** der Citronensäure u. s. f. Die letzteren gehen durch concentrirte Schwefelsäure über in Citrazinsäure, $C_6H_5NO_4$, ein Pyridinderivat (B. 17, 2681).

Anhang. **C. Fünfwerthige dreibasische Säuren** sind **Desoxalsäure**, $C_5H_6O_8$, gleich $C_2H(OH)_2(CO_2H)_3$, und **Oxycitronensäure**, $C_6H_8O_8$ (letztere im Rübensaft vorhanden).

D. Vier- und höher-basische Säuren kommen in der Natur nicht vor, sind aber in grösserer Zahl durch Acetessig- oder Malonestersynthesen künstlich dargestellt worden, z. B. Aethantetracarbonsäure, Propanpentacarbonsäure, Butanhexacarbonsäure. Sie sind als Ester erhalten worden, manche in freier Form sehr unbeständig oder nicht existenzfähig. Bei einigen treten Stereoisomerien auf; s. B. 15, 1109; 17, 2781; 27, 1114; A. 214, 31. Durch Synthese ist man bis zu vierzehn-basischen Säuren gelangt (B. 21, 2111).

XII. Cyanverbindungen.

(Siehe die Tabelle auf S. 260 und 261.)

Unter dem Namen Cyanverbindungen fasst man eine Gruppe von Körpern zusammen, welche sich vom Cyan, C_2N_2, ableiten lassen. Das Cyan ist ein gasförmiger Körper von ausserordentlich giftigen Eigenschaften, welcher sich in mancher Hinsicht wie ein Halogen verhält; so ist seine Wasserstoffverbindung, der Cyanwasserstoff, NCH, eine Säure, welche dem Chlorwasserstoff in vielen Beziehungen sehr ähnlich ist. In vielen Cyanverbindungen spielt die einwerthige Gruppe (CN) die Rolle eines Elementes; das Cyan selbst ist als das isolirte Radical CN (oft als Cy bezeichnet) zu betrachten, welches aber die verdoppelte Formel C_2N_2 besitzt, wie ja auch ein Molecül Chlor (Cl_2) aus zwei Atomen besteht. — Die Cyangruppe vermag mit

Uebersicht über die Cyanverbindungen und

Beziehung zur Kohlensäure etc. (s. S. 278)	Stammverbindungen		
		normale Form	isomere Form
Nitril der Oxalsäure	*Cyan*	C_2N_2	—
Nitril der Ameisensäure	*Cyanwasserstoff*	$N{\equiv}C.H$	—
	Alkoholderivate:		
	a) Nitrile	$CH_3{-}C{\equiv}N$	—
	b) Isonitrile	—	$CH_3{-}NC$
	Chlor-, Brom-, Jodcyan	$N{\equiv}C.Cl$	—
$CO_3H_2 + NH_3 - 2H_2O$	*Cyansäure*	$N{\equiv}C{-}OH$	—
	Alkoholderivate		
(einseitiges Nitril, ev. Carbimid, s. S. 278)	a) (fehlen)	$(N{\equiv}C{-}O.CH_3)$	—
	b) Isocyanate	—	$O{=}C{=}N.CH_3$
	Sulfocyansäure	$N{\equiv}C{-}SH$	—
	Alkoholderivate:		
	a) Rhodanäther	$N{\equiv}C{-}S.C_2H_5$	—
	b) Senföle	—	$S{=}C{=}NC_3H_5$
$CO_3H_2 + 2NH_3 - 3H_2O$	*Cyanamid*	$N{\equiv}C{-}NH_2$	—
	Alkylirt:		
(Nitril und Amid ev. Carbodiimid, s. S. 278)	a) Alkylcyanamide	$N{\equiv}C{-}NH.CH_3$	—
	b) Carbodiimide	—	$RN{=}C{=}NR$[1])
$CO_3H_2 + NH_3 - H_2O$ (Amidsäure)	*Carbamidsäure*	$CO(NH_2)OH$	—
$CO_3H_2 + 2NH_3 - 2H_2O$ (Carbamid)	*Harnstoff*	$CO(NH_2)_2$	—
	Thioharnstoff	$CS(NH_2)_2$	—
	Alkylirt:		
	a) Alkylthioharnstoffe	CSN_2H_3R	—
	b) Imidothiocarbamidverbindungen	—	$C(NH)\begin{matrix}NH_2\\SR\end{matrix}$
$CO_3H_2 + 3NH_3 - 3H_2O$ (Amidin)	*Guanidin*	$C(NH)(NH_2)_2$	—

[1]) R = Alkoholradical.

einige verwandte Kohlensäurederivate.

Polymere Verbindungen		
	normale Form	isomere Form
Paracyan	$(CN)_x$	—
„*Tricyanwasserstoff*“	$(CNH)_x$	—
Alkoholderivate: Tricyanwasserstoffäther	$(CN)_3(C_2H_5)_3$	—
Cyanurchlorid etc.	$(CN)_3Cl_3$	—
Cyanursäure	$(CN)_3.(OH)_3$	—
Alkoholderivate: a) Cyanurate	$(CN)_3.(OC_2H_5)_3$	—
b) Isocyanurate	—	$(CO)_3.(NC_2H_5)_3$
Sulfocyanursäure	$(CN)_3.(SH)_3$	—
Alkoholderivate: a) Sulfocyanurate	$(CN)_3.(SC_2H_5)_3$	—
Dicyandiamid	$C_2N_4H_4$	—
Melamin	$(CN)_3.(NH_2)_3$	—
Alkoholderivate: a) Alkylmelamine	$(CN)_3.(NHC_2H_5)_3$	—
b) Alkylisomelamine	—	$(C:NH)_3(NC_2H_5)_3$
Polymere existiren nicht.		

den Halogenen, mit Hydroxyl, Sulfhydryl (SH), Amid u. s. w. in Verbindung zu treten.

Aus den so entstehenden Verbindungen leiten sich zahlreiche andere durch Eintritt von Alkoholradicalen an Stelle von Wasserstoff ab. Solche Derivate kommen stets in zwei isomeren, durch ihre Eigenschaften scharf unterschiedenen Formen vor, deren Isomerien grosses Interesse beanspruchen.

Ferner existiren zu den meisten dieser Verbindungen auch polymere Modificationen (s. Tabelle). Hierdurch wird die Zahl der existirenden Cyanverbindungen eine sehr grosse.

Bildung. 1. Kohlenstoff und Stickstoff vermögen sich direct mit einander nur zu verbinden, wenn man sie in Gegenwart eines Alkalis erhitzt, z. B. Stickstoff über ein glühendes Gemisch von Kohle und Kaliumcarbonat leitet, wobei Cyankalium entsteht (besonders unter hohem Drucke).

2. Beim Ueberleiten von Ammoniak über glühende Kohlen entsteht das Ammoniaksalz des Cyanwasserstoffs, $NH_4.CN$.

3. Am leichtesten treten Kohlenstoff und Stickstoff in *statu nascendi* mit Metallen zusammen, so beim Erhitzen von stickstoffhaltigen organischen Körpern (Leder, Horn, Klauen, Wolle, Blut u. s. w.) mit Pottasche.

4. Cyanwasserstoff entsteht beim Durchschlagen electrischer Funken durch ein Gemisch von Acetylen und Stickstoff, sowie bei Einwirkung der dunklen electrischen Entladung auf ein Gemisch von Cyangas und Wasserstoff.

Weitere Bildungsweisen s. u.

Ausgangspunkt zur **Darstellung** der meisten Cyanverbindungen ist das Ferrocyankalium, welches im Grossen dargestellt wird und vor dem Cyankalium den grossen Vorzug der Luftbeständigkeit und Nichtgiftigkeit besitzt.

A. Cyan und Cyanwasserstoff.

Cyan, C_2N_2. Entdeckt von *Gay-Lussac* 1815. *Vorkommen:* in den Hochofengasen.

Bildungsweisen. 1. Als Nitril der Oxalsäure aus oxalsaurem Ammoniak durch Abspaltung von Wasser (mittelst Phosphorsäureanhydrid), desgleichen aus dem Zwischengliede dieser Reaction, dem Oxamid (S. 243):

$$C_2O_4(NH_4)_2 - 4H_2O = C_2N_2; \quad C_2O_2(NH_2)_2 - 2H_2O = C_2N_2.$$

2. Durch Glühen von Silbercyanid, AgCN, oder von Quecksilbercyanid, $Hg(CN)_2$ (Darstellungsmethode):

$$Hg(CN)_2 = Hg + C_2N_2;$$

ferner auf nassem Wege durch Erhitzen einer Lösung von Kupfervitriol mit Cyankalium (B. 18, Ref. 321).

Farbloses, eigenthümlich stechend und an bittere Mandeln erinnernd riechendes Gas von enormer Giftigkeit. Spec. Gew. 1,8. Relativ leicht condensirbar. S.-P. des flüssigen Cyans — 21°. Sm.-P. — 34°. Brennt mit purpurn gesäumter Flamme. Löst sich in $^1/_4$ Vol. Wasser, leichter in Alkohol. Die Lösungen färben sich beim Stehen dunkel unter Ausscheidung eines braunen Pulvers („Azulmsäure"), während in der Lösung Oxalsäure, daneben Ammoniak, Ameisensäure, Cyanwasserstoff und Harnstoff nachweisbar sind.

Die Bildung der Oxalsäure und des Ammoniaks beruht auf normaler Verseifung, die der Ameisensäure auf einer Verseifung secundär entstehender Blausäure. Bei Gegenwart einer geringen Menge Aldehyd entsteht durch glatte Wasseraufnahme Oxamid. Cyan verbindet sich mit erhitztem Kalium zu Cyankalium und löst sich in Kalilauge zu Cyankalium und cyansaurem Kali. Mit Schwefelwasserstoff liefert es die Thiamide **Flaveanwasserstoff**, $NC—CS.NH_2$, und **Rubeanwasserstoff**, $CS(NH_2)—CS(NH_2)$.

Polymer mit dem Cyan ist das **Paracyan** $(CN)_x$, vielleicht $(C_3N_3)_2$, gleich „*Dicyanur*"; es ist ein amorphes braunes Pulver, welches beim Erhitzen des Quecksilbercyanids als Nebenproduct entsteht und durch stärkeres Erhitzen in Cyan übergeht.

Cyanwasserstoff, *Blausäure*, NCH. Entdeckt 1782 von *Scheele;* näher untersucht von *Gay-Lussac*. *Bildung.* 1. Aus Cyanmetallen durch stärkere Säuren; so auch durch Destillation von Ferrocyankalium mit verdünnter Schwefelsäure:

$$K_4FeCy_6 + 5H_2SO_4 = 6HCy + FeSO_4 + 4KHSO_4.$$

Das gebildete Ferrosulfat setzt sich mit weiterem Ferrocyankalium um zu (gegen verdünnte Säure beständigem) Ferrokalium-Ferrocyanid, $FeK_2(FeCy_6)$ (s. S. 266), so dass nur die Hälfte des Cyans in Blausäure übergeht. — Bei Anwendung von concentrirter statt verdünnter Schwefelsäure entsteht statt Cyanwasserstoff Kohlenoxyd.

2. Aus ameisensaurem Ammoniak oder Formamid durch Abspaltung von Wasser:

$$H.CO.O(NH_4) = H.CO.NH_2 + H_2O = NCH + 2H_2O$$

Demnach ist die Blausäure das Nitril der Ameisensäure.

3. Aus Amygdalin (s. d.) durch Spaltung unter dem Einfluss des „Emulsins“ (s. d.), neben Bittermandelöl, C_7H_6O, und Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = NCH + C_7H_6O + 2C_6H_{12}O_6.$$

Das aus bitteren Mandeln dargestellte Bittermandelöl und dessen wässerige Lösung (als aqua amygdalarum amararum officinell) enthalten daher Blausäure.

4. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Chloroform unter Druck:

$$CHCl_3 + NH_3 = NCH + 3HCl.$$

5. Bei der Oxydation vieler organischer Substanzen durch Salpetersäure.

Andere Synthesen s. S. 262.

Darstellung: aus Blutlaugensalz. Zur Gewinnung der wasserfreien Säure werden die Dämpfe durch Chlorcalcium getrocknet.

Farblose, bei -15^0 erstarrende Flüssigkeit vom Siedepunkt $26{,}5^0$ und dem Spec. Gew. 0,70, welche eigenthümlich riecht und im Schlunde unangenehmes Kratzen bewirkt. Sie ist mit Wasser etc. mischbar und brennt mit violetter Flamme.

Ist wie Cyankalium eines der furchtbarsten Gifte.

In ganz reinem Zustande lässt sie sich unverändert aufbewahren, bei Gegenwart von Spuren Wasser oder Ammoniak zersetzt sie sich unter Abscheidung einer braunen Masse und Bildung von Ammoniak, Ameisensäure, Oxalsäure u. a. S. Durch Zusatz geringer Mengen von Mineralsäuren wird die wässerige Lösung haltbarer.

Mit nascirendem Wasserstoff entsteht Methylamin:

$$HCN + 4H = HCH_2.NH_2.$$

Mit Chlorwasserstoff bildet Blausäure das krystallinische Product $HCN + HCl$, welches als Imidchlorid (S. 192) der Ameisensäure, $H{-}CCl{=}NH$, erscheint. Auch mit manchen Metallchloriden bildet sie krystallinische, leicht zersetzliche Verbindungen.

Der Cyanwasserstoff ist eine einbasische Säure; der schwach acidificirenden Natur des Cyanradicals entsprechend, werden seine Salze schon durch Kohlensäure zerlegt.

Seine *Constitutionsformel* $N{\equiv}C{-}H$ folgt aus seiner Beziehung zur Ameisensäure und zum Chloroform. Bei einigen Reactionen liefert er indess Verbindungen, welche von dem hypothetischen Isomeren $=C{=}NH$ oder $C{\equiv}N{-}H$ abstammen. Seine Alkoholderivate existiren in je zwei isomeren Modificationen (Nitrile und

Isonitrile), die von den beiden Atomgruppirungen H–C≡N und C≡N–H sich ableiten. (Siehe Tabelle S. 260, und Anhang zur Cyangruppe, S. 275); ferner A. **270**, 328; **287**, 265.

Nachweis der Blausäure: a) Man versetzt die zu prüfende Lösung mit überschüssiger Natronlauge und etwas Eisenoxydul- und -oxydsalz, kocht auf und säuert an, wobei ev. Berliner Blau entsteht. b) Man verdampft die Lösung mit gelbem Schwefelammon völlig zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und versetzt mit Eisenchlorid: ev. blutrothe Färbung von Sulfocyaneisen (s. u.).

Polymer: **Tricyanwasserstoff**, $(NCH)_x$. Entsteht unter bestimmten Bedingungen aus Blausäure durch Polymerisation. Weisse, schiefwinkelige Krystalle, welche beim Erhitzen über 180° sich heftig wieder in jene umlagern. Moleculargrösse wahrscheinlich $(NCH)_3$ (B. **25**, 538). Derivate scheinen die sog. *Tricyanide* zu sein (B. **25**, 2263).

Cyankalium, KCN. *Bildung* siehe S. 262. *Darstellung:*

1. Entwässertes Ferrocyankalium wird zum Schmelzen erhitzt:

$$K_4Fe(CN)_6 = 4K(CN) + Fe + 2C + N_2.$$

Man kann zur Schmelze, um die Zersetzung eines Theiles des Cyans zu hindern, Pottasche fügen, erhält aber dann ein Kaliumcyanat enthaltendes Product (*Liebig*'sches Cyankalium).

2. Durch Erhitzen von Kalium in Cyangas.

3. Durch Vereinigung von Cyanwasserstoff mit Kalihydrat und Fällen der wässerigen Lösung durch Alkohol.

Eigenschaften. Farblose, zerfliessliche, in Wasser leicht, in Alkohol wenig lösliche Würfel oder (in gegossener Form) Stangen. Wird schon an der Luft durch deren Kohlensäure zerlegt und zieht Wasser an. Die wässerige Lösung fällt fast alle Metallsalze; die Niederschläge lösen sich im Ueberschuss wieder auf, unter Bildung von Doppelcyaniden (s. u.).

Cyanammonium, $CN.NH_4$. Weisse, zerfliessliche Masse. Entsteht auch aus Methan und Stickstoff durch dunkle, electrische Entladung.

Cyanquecksilber, $Hg(CN)_2$. Farblose, luftbeständige, in Wasser leicht lösliche Prismen. Aeusserst giftig.

Cyansilber, Ag(CN). Weisser, käsiger Niederschlag, dem Chlorsilber sehr ähnlich (auch in den Löslichkeitsverhältnissen).

Doppelcyanide.

Die durch Auflösung der wasserunlöslichen Cyanmetalle in Cyankaliumlösung entstehenden Doppelcyanide zerfallen in zwei

Classen. Die einen werden durch verdünnte Mineralsäuren *wieder gespalten* unter Abscheidung des unlöslichen Cyanids und Bildung von Cyanwasserstoff, z. B. $KCN + AgCN$; $2KCN + Ni(CN)_2$. Die anderen spalten *keine* Blausäure ab, sondern verhalten sich wie *die Salze eigenthümlicher Säuren*. Hierher gehören besonders Ferrocyankalium, K_4FeCy_6 (gleich $4KCy + FeCy_2$), und Ferricyankalium, K_3FeCy_6 (gleich $3KCy + FeCy_3$), aus denen man durch Säuren Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure (s. u.) erhält. Manche Salze der letzteren werden überhaupt durch verdünnte Säuren nicht zerlegt, z. B. Berliner Blau, wohl aber durch Kalilauge, welche das Berliner Blau in Eisenoxydhydrat und Ferrocyankalium umsetzt.

Ferrocyankalium, *gelbes Blutlaugensalz*, $K_4FeCy_6 + 3H_2O$. *Bildung.* 1. Beim Kochen von Eisenvitriollösung mit überschüssigem Cyankalium.

2. Durch Auflösen von Eisen in Cyankaliumlösung:

$$2KCN + Fe + 2H_2O = Fe(CN)_2 + 2KOH + H_2;$$
$$Fe(CN)_2 + 4KCN = K_4Fe(CN)_6.$$

In der Technik schmilzt man stickstoffhaltige organische Körper mit Pottasche unter Zusatz von Eisen.

Citronengelbe, luftbeständige, monokline Tafeln; leicht in Wasser, nicht in Alkohol löslich.

Durch conc. Salzsäure wird die **Ferrocyanwasserstoffsäure,** H_4FeCy_6, in weissen zersetzlichen Nadeln abgeschieden. Verhalten gegen Schwefelsäure s. S. 263.

Mit Kupfersulfatlösung entsteht ein rothbrauner Niederschlag von *Ferrocyankupfer*, $Cu_2(FeCy_6)$, *Hatchett's* Braun; mit Eisenoxydul- und -oxydsalzen charakteristische Niederschläge (s. u.).

Ferricyankalium, rothes Blutlaugensalz, K_3FeCy_6, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Ferrocyankalium:

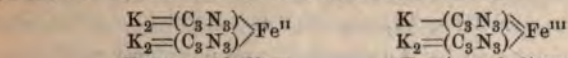
$$2K_4FeCy_6 + Cl_2 = 2K_3FeCy_6 + 2KCl.$$

Dunkelrothe, monokline, in Wasser leicht lösliche Prismen. Die Lösung zersetzt sich beim Aufbewahren, und wirkt bei Gegenwart von freiem Alkali als kräftiges Oxydationsmittel.

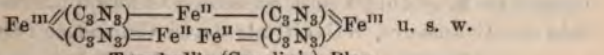
Die zugehörige **Ferricyanwasserstoffsäure,** H_3FeCy_6, bildet braune, zersetzliche Nadeln.

Ueber die *Constitution* der Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure kann man sich in einfacher Weise eine Vorstellung bilden durch die

Annahme, dass in ihnen das dreiwerthige Radical $(C_3N_3)^{III}$, „Tricyan", der Cyanursäure (s. S. 270) enthalten sei:



Ferrocyankalium Ferricyankalium



Turnbull's (Gmelin's) Blau.

Ferro- und Ferricyanide des Eisens.

	Ferrocyanide	Ferricyanide
Ferrosalze	*Kaliumferro-ferrocyanid*, $K_2Fe^{II}(FeCy_6)^{IV}$, aus $FeSO_4 + K_4FeCy_6$; weiss, an der Luft schnell blau, durch Uebergang in	*Turnbull's Blau* $Fe^{II}_3(FeCy_6)^{III}_2$, aus $FeSO_4 + K_3FeCy_6$.
Ferrisalze	*Kaliumferri-ferrocyanid*, $KFe^{III}(FeCy_6)$, s. u.	
	Unlösliches Berliner Blau (*Williamson's Blau*), $Fe^{III}_4(FeCy_6)_3$, aus $FeCl_3 + K_4FeCy_6$; blaues kupferglänzendes Pulver.	($FeCl_3 + K_3FeCy_6$ geben keinen Niederschlag, nur braune Färbung.)
	$KFe^{III}(FeCy_6)^{IV}$ =	$KFe^{II}(FeCy_6)^{III}$ =
	wasserlösliches Berliner Blau, aus Ferri- oder Ferrosalzen durch überschüssiges Ferro- resp. Ferricyankalium.	

Die Bildung des Berliner Blaus wurde bald nach 1700 von *Diesbach* zuerst beobachtet.

Durch Oxydation von Ferrocyankalium mittelst Salpetersäure entsteht **Nitroprussidwasserstoffsäure**, deren Natriumsalz,

$$FeCy_5(NO)Na_2 + 2H_2O,$$

rothe wasserlösliche Prismen bildet und ein werthvolles Reagens auf Schwefelwasserstoff ist, mit dem es in alkalischer Lösung eine (vergängliche) prächtig purpurblaue Färbung giebt.

B. Halogenverbindungen des Cyans.

Chlorcyan, NC.Cl (*Berthollet*). Farbloses Gas, condensirbar, S.-P. $+15{,}5^0$, in Wasser etwas löslich, von furchtbar

stechendem Geruch; entsteht durch Einwirkung von Chlor auf Cyanmetalle oder auch auf verdünnte Blausäure:

$$NCH + Cl_2 = NCCl + HCl.$$

Polymerisirt sich bei Anwesenheit von Salzsäure zu Cyanurchlorid (s. u.). Bildet mit Kalilauge Chlorkalium und das Kalisalz der Cyansäure, NCOH, als deren Chlorid es erscheint:

$$NC.Cl + 2KOH = NC.OK + ClK + H_2O.$$

Bromcyan, NCBr. Ganz analog. Durchsichtige Prismen.

Jodcyan, NCJ. Schöne, weisse, sehr sublimationsfähige Prismen von intensivem Geruch nach Cyan und Jod. Sehr giftig. Wird erhalten aus Quecksilbercyanid und Jod, neben Quecksilberjodid.

Polymer: **Cyanurchlorid,** *Trichlorcyan*, $(NC)_3Cl_3$. Erhalten aus Chlorcyan, oder durch Einwirkung von Chlor auf Cyanwasserstoff in ätherischer Lösung. Schöne weisse Krystalle, Schmelzpunkt 145°, Siedepunkt 190°, von stechendem Geruch. Zersetzt sich mit kochendem Wasser zu Salzsäure und Cyanursäure, $(NC)_3.(OH)_3$, als deren Chlorid es erscheint. Es enthält das dreiwerthige Radical $(NC)_3''' =$ Tricyan (s. Cyanursäure).

C. Cyansäure und Cyanursäure.

Beim Erhitzen des Harnstoffs für sich oder im Chlorstrome entsteht Cyanursäure (S. 270). Wird diese der trockenen Destillation unterworfen und die Dämpfe in einer Kältemischung condensirt, so erhält man die

Cyansäure, NCOH, als leicht bewegliche, stechend riechende Flüssigkeit ($C_3N_3O_3H_3 = 3NCOH$). Sehr unbeständig; beim Herausnehmen aus der Kältemischung verwandelt sie sich unter explosionsartigem Aufkochen in eine weisse, porcellanartige Masse, das polymere Cyamelid $(CONH)_x$. Letzteres zerfällt beim Erhitzen wieder rückwärts. Mit Ammoniak vereinigt sich die Cyansäure zu cyansaurem Ammoniak.

Cyansaures Kali, NCOK (häufig auch Kaliumisocyanat genannt), wird dargestellt durch Oxydation von Cyankalium in wässeriger Lösung (mittelst Permanganat, A. **259**, 377, oder Bichromat, B. **26**, 2438) oder durch Schmelzen mit Blei- oder Mangansuperoxyd (auch von Ferrocyankalium) (NCK + O = NCOK). Weisse, in Alkohol und in Wasser leicht lösliche Blättchen.

Mit Hydrazinsulfat entsteht Hydrazodicarbonamid, s. S. 286.

Cyansaures Ammoniak, $NCO(NH_4)$, bildet eine weisse krystallinische Masse und ist besonders interessant wegen seiner leichten Umwandelbarkeit in den isomeren Harnstoff (s. d.).

Durch Zusatz von Salzsäure zu diesen Salzen entstehen statt der freien Cyansäure ihre Verseifungsproducte Kohlensäure und Ammoniak:

$$NCOH + H_2O = CO_2 + NH_3.$$

Durch Zusatz verdünnter Essigsäure wird zwar diese Zersetzung vermieden, indessen geht die Cyansäure in die polymere Cyanursäure über, deren saures Kalisalz langsam auskrystallisirt.

Von der Cyansäure können sich durch Austausch des Wasserstoffs gegen Alkoholradicale zwei isomere Classen von *Alkoholderivaten* ableiten: die *normalen* Verbindungen $N{\equiv}C.OR$ und die *Isoverbindungen* $O{=}C{=}NR$.

I. Destillirt man cyansaures Kali mit Aethyljodid, besser mit äthylschwefelsaurem Kali, so entsteht der

Isocyansäureäthylester, *„gewöhnlicher Cyansäureäther"*, $CO.NC_2H_5$, als erstickend riechende, farblose, unzersetzt bei 60° siedende, sich mit Wasser zersetzende Flüssigkeit. Dieselbe besitzt nicht die Eigenschaften eines Säureesters, sondern zerfällt durch Alkalien oder Säuren unter Aethylaminbildung:

$$CONC_2H_5 + H_2O = CO_2 + NH_2.C_2H_5.$$

Durch Wasser, welches in gleichem Sinne wirkt, entstehen complicirtere Harnstoffderivate; durch Ammoniak und Aminbasen Abkömmlinge des Harnstoffs (S. 281), durch Alkohol solche der Carbamidsäure (S. 279).

Constitution. Die Bildung von Aethylamin beweist, dass der Stickstoff des Cyansäureäthers mit dem Alkoholradical direct in Bindung steht, so dass seine Constitution die folgende ist: $O{=}C{=}N.C_2H_5$. Ob aber auch dem cyansauren Kali und der freien Cyansäure analoge Constitution zukommt, ist fraglich (wegen der mehrfach beobachteten leichten Umwandelbarkeit von normalen in Isoverbindungen, s. u.); theoretische Gründe machen vielmehr für die Cyansäure die Formel $N{\equiv}C{-}OH$ wahrscheinlicher, nach welcher sie als die normale (dem Chlorcyan als ihrem Chlorid entsprechende) Cyansäure erscheint. Das Kaliumcyanat wäre hiernach $N{\equiv}C{-}O{-}K$.

II. *Normale Cyansäureäther* sind nicht bekannt; ein Product aus Natriumalkoholat und Chlorcyan ist irrthümlich früher als **Cyanätholin**, $CN.OC_2H_5$, betrachtet worden.

Polymer: **Cyanursäure**, $C_3N_3O_3H_3$, $=(NC)_3(OH)_3$ (*Scheele*). Die S. 268 besprochene Bildung der Cyanursäure durch Erhitzen von Harnstoff wird leicht verständlich, wenn man sich vergegenwärtigt, dass dieser aus den Bestandtheilen von Cyansäure und Ammoniak besteht, so dass durch Abspaltung des letzteren erstere frei wird, sich aber polymerisirt.

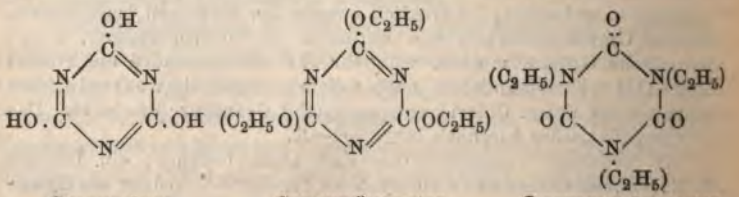
Die Cyanursäure bildet durchsichtige, krystallwasserhaltige, verwitternde Prismen ($+2H_2O$), welche in heissem Wasser leicht löslich sind. Sie ist eine dreibasische Säure. Ihr Natriumsalz ist in concentrirter Natronlauge schwer löslich, das Cuprammonsalz ist schön violett (charakteristisch). Durch längeres Kochen mit Salzsäure wird sie zu Kohlensäure und Ammoniak verseift, durch Phosphorpentachlorid in Cyanurchlorid verwandelt, aus welchem sie umgekehrt durch Wasser entsteht (s. S. 268).

Von der Cyanursäure leiten sich zwei *isomere* Classen von *Alkoholderivaten* ab:

1. Normale **Cyanursäureester**, z. B. $N_3C_3(OC_2H_5)_3$, farblose Flüssigkeit, welche sehr leicht in die isomeren

2. **Isocyanursäureester**, *Tricarbimidäther*, z. B. $C_3O_3(NC_2H_5)_3$, übergehen. Letztere, farblose Flüssigkeiten, entstehen daher häufig statt jener, so bei der Destillation von cyanursaurem mit äthylschwefelsaurem Kali. Sie bilden sich ferner aus den Isocyansäureäthern durch Polymerisation. — Die normalen Verbindungen geben bei der Verseifung Alkohol, die Isomeren Aethylamin.

Die *Constitution* der Cyanursäure ergiebt sich aus ihren Beziehungen zum Cyanurchlorid als $(NC)_3.(OH)_3$, diejenige ihrer Alkylderivate aus ihrem Verhalten bei der Verseifung. Die normalen Verbindungen enthalten daher wie Cyanurchlorid das Radical *Tricyan*, $(CN)_3$, dessen Stickstoff- und Kohlenstoffatome man als abwechselnd einfach und doppelt an einander zu einem „geschlossenen Ring" gebunden annimmt, während man die Isocyanursäureäther von einer hypothetischen Stammsubstanz ableitet, die aus drei „ringförmig" mit einander verbundenen CO- und NH-gruppen besteht (vergl. *A. W. Hofmann*, B. **18**, 2755; vgl. B. **18**, 3261, und Benzolderivate):



Cyanursäure Cyanursäureester Isocyanursäureester.

Ausser Cyanursäure und Cyamelid (S. 268) existiren noch andere *Polymere* der Cyansäure (vergl. z. B. J. pr. Chem. **32**, 461).

Ferner sind in der aromatischen Reihe Abkömmlinge einer **Diisocyansäure**, $(CO)_2.(NH)_2$, bekannt (B. **18**, 764).

D. Sulfocyansäure und Derivate.

Sulfocyansäure, *Rhodanwasserstoffsäure*, *Thiocyansäure*, NC.SH, entsteht aus ihrem Quecksilbersalz durch Zerlegung mit Chlorwasserstoff. Gelbliche, stechend riechende Flüssigkeit, welche nur in verdünnter wässeriger Lösung, wasserfrei nur in einer Kältemischung beständig ist und sich bei gewöhnlicher Temperatur polymerisirt zu einem gelben amorphen Körper. In concentrirter wässeriger Lösung zersetzt sie sich unter Bildung von

Persulfocyansäure, $C_2N_2S_3H_2$ (gelbe Krystalle).

Sulfocyankalium, *Rhodankalium*, *Thiocyankalium*, NCSK. — So wie das Cyankalium sich mit Sauerstoff zu cyansaurem Kali vereinigt, so tritt es auch leicht mit Schwefel zu Sulfocyankalium zusammen, sowohl beim Zusammenschmelzen mit Schwefel wie auch schon beim Eindampfen seiner wässerigen Lösung mit gelbem Schwefelammonium:

$$KCN + S = NCSK.$$

Man stellt es dar durch Zusammenschmelzen von gelbem Blutlaugensalz mit Pottasche und Schwefel. Es bildet lange, farblose, zerfliessliche Prismen, die sich in Wasser sehr leicht (unter Kälteerzeugung) und auch in heissem Alkohol leicht lösen.

Sulfocyanammonium, *Rhodanammonium*, $NCS(NH_4)$. Entsteht durch Erwärmen eines Gemisches von Schwefelkohlenstoff, concentrirtem Ammoniak und Alkohol (*Millon*):

$$CS_2 + NH_3 = CNSH + H_2S.$$

Als Zwischenproducte entstehen dithiocarbamidsaures und trithiocarbonsaures Ammoniak (s. S. 284).

Farblose, zerfliessliche, in Alkohol leicht lösliche Tafeln. Geht beim Erhitzen auf 130 bis 140° theilweise in den isomeren Sulfoharnstoff über (Analogie mit cyansaurem Ammoniak).

Fällt aus Silbersalzen **sulfocyansaures Silber** (weiss) und wird daher zum Titriren des Silbers benutzt (Indicator: Ferrisulfat). Giebt mit Eisenoxydsalzen eine dunkelblutrothe Färbung

von **Kaliumferrisulfocyanat**, $2Fe(CNS)_3 + 9KCNS + 4H_2O$. (Höchst empfindlich.)

Mercurirhodanat, $Hg(NCS)_2$, ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches beim Verbrennen sein Volumen stark vergrössert (Pharaoschlangen).

Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Sulfocyanate unter Bildung von Kohlenoxysulfid:

$$CNSH + H_2O = COS + NH_3;$$

Schwefelwasserstoff zerlegt in Schwefelkohlenstoff und Ammoniak:

$$CNSH + H_2S = CS_2 + NH_3.$$

Als Sulfanhydrid der Sulfocyansäure ist zu betrachten das **Cyansulfid**, $(CN)_2S$, welches aus Jodcyan und sulfocyansaurem Silber entsteht und farblose, leicht lösliche Tafeln von scharfem Geruch bildet.

Von der Sulfocyansäure leiten sich durch Austausch des Wasserstoffs gegen Alkoholradicale zwei *isomere* Classen von *Alkoholderivaten* ab.

I. Durch Eintritt von Alkoholradicalen an die Stelle des Wasserstoffs der Sulfocyansäure entstehen die *Ester* derselben.

Sulfocyanäthyl, *Rhodanäthyl*, $NC.SC_2H_5$, wird 1) durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kali mit Rhodankalium, oder 2) durch Einwirkung von Chlorcyan auf Mercaptide gewonnen. Farblose, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, lauchartigem, stechendem Geruch und dem S.-P. 142°. Durch alkoholisches Kali ist es in normaler Weise verseifbar unter Rückbildung von Rhodankalium; bei anderen Umsetzungen bleibt jedoch das Alkoholradical mit Schwefel vereinigt.

So wirkt Wasserstoff in statu nascendi ein unter Bildung von Mercaptan, und kochende Salpetersäure oxydirt zu Aethylsulfosäure.

Aus der Bildungsweise 2) und den Reactionen der Sulfocyanester geht hervor, dass der Schwefel in ihnen an das Alkoholradical gebunden ist. In den Salzen ist er mithin an das betreffende Metall gebunden, in der freien Säure an Wasserstoff. Hieraus folgen die *Constitutionsformeln:*

$N\equiv C-SH$	$N\equiv C-SK$	$N\equiv C-SC_2H_5$.
Sulfocyansäure	Rhodankalium	Rhodanäthyl

Sulfocyansäureallylester, $CN.SC_3H_5$. Farblose Flüssigkeit von lauchartigem Geruch. S.-P. 161°. Verwandelt sich beim Destilliren in das isomere Senföl (s. f. S.).

II. Isomer mit den Sulfocyansäureestern sind die *Senföle.*

Allylsenföl (*gewöhnliches Senföl*), $SC:N.C_3H_5$. Wird aus dem Samen des schwarzen Senfes (Sinapis nigra) durch Destillation mit Wasser dargestellt. Bildet eine in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit von stechendem Geruch, die auf der Haut Blasen zieht. S.-P. 151°. Entsteht bei der Destillation des Allylsulfocyanats aus diesem durch Umlagerung; ferner durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das entsprechende primäre Amin, das Allylamin, nach der empirischen Gleichung:

$$CS_2 + NH_2.C_3H_5 = CS:N.C_3H_5 + H_2S.$$

Die Reaction erfolgt nicht direct im Sinne dieser Gleichung, vielmehr entsteht zunächst das Allylaminsalz der Allyldithiocarbamidsäure, welches durch Destillation mit Quecksilberchlorid in Senföl übergeht (siehe Dithiocarbamidsäure, S. 283).

Dem Allylsenföl sind sehr ähnlich **Aethylsenföl**, $C_2H_5N.CS$ (S.-P. 134°). **Methylsenföl**, CH_3NCS (fest, Sm.-P. 34°, S.-P. 119°), **N.-Propylsenföl**, S.-P. 153° etc., welche man in analoger Weise erhält.

Die Senföle entstehen auch durch Destillation alkylirter Thioharnstoffe (S. 285) mit syrupdicker Phosphorsäure (*Hofmann*, B. **15**, 985) oder mit concentrirter Salzsäure.

Bei der Verseifung zerfallen die Senföle unter Rückbildung des primären Amins, aus dem sie dargestellt werden:

$$CS.NC_3H_5 + 2H_2O = NH_2.C_3H_5 + H_2S + CO_2.$$

Mit den Thioharnstoffen (S. 285) hängen sie durch verschiedene Reactionen zusammen, desgleichen mit den Cyansäureäthern, da in diesen Sauerstoff gegen Schwefel, in ihnen umgekehrt Schwefel gegen Sauerstoff ersetzt werden kann.

Die *Constitution* der Senföle folgt aus ihren Beziehungen zu den primären Aminen; wie in diesen, so ist auch in ihnen das Alkyl an Stickstoff gebunden; mithin ist die Constitutionsformel des Methylsenföls $S{=}C{=}N{-}CH_3$ etc. Den Senfölen liegt also eine für sich unbekannte Isosulfocyansäure, $SC{=}NH$, zu Grunde.

Polymer: **Sulfocyanursäure**, $(C_3N_3)(SH)_3$. Gelbes Pulver, dreibasisch; das primäre Natriumsalz krystallisirt. Bildet sich bei der Einwirkung von Cyanurchlorid auf Schwefelnatrium, woraus die Constitution folgt. Ihr **Trimethylester** entsteht durch Polymerisation des Sulfocyanmethyls beim Erhitzen auf 180°, neben Methylsenföl (Umlagerung). (*Hofmann*, B. **18**, 2196; *Klason*, B. **19**, Ref. 136.)

Auch polymere Senföle sind bekannt (*Hofmann*, B. **25**, 876).

E. Cyanamid und Derivate.

Cyanamid, $NC.NH_2$ (*Bineau*). Das Cyanamid bildet sich:

1. Durch Einleiten von Chlorcyan in eine ätherische Lösung von Ammoniak:

$$CNCl + 2NH_3 = CN.NH_2 + NH_4Cl.$$

2. Durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Sulfoharnstoff in wässeriger Lösung („Entschwefelung"):

$$NH_2—CS—NH_2 = NC.NH_2 + H_2S.$$

Es ist eine farblose, krystallinische, zerfliessliche, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Masse, vom Sm.-P. 40°. Es verwandelt sich beim Erhitzen auf 150° unter explosionsartigem Aufkochen in das polymere Dicyandiamid (s. u.), desgleichen beim Eindampfen der Lösung oder beim Aufbewahren.

Bei Einwirkung verdünnter Säuren fixirt es die Elemente des Wassers unter Bildung von Harnstoff [$CN(NH_2) + H_2O = CO(NH_2)_2$], und in analoger Weise vereinigt es sich mit Schwefelwasserstoff (wieder) zu Sulfoharnstoff. Beim Erhitzen mit gewissen Ammoniaksalzen liefert es Guanidinsalze (S. 286).

Das Cyanamid verhält sich wie eine schwache Base, es bildet krystallinische, leicht zersetzliche Salze; gleichzeitig aber auch wie eine schwache Säure: so giebt es ein Natriumsalz, $CN.NHNa$, ein Blei-, ein Silbersalz etc. Letzteres hat die Formel CN_2Ag_2 und bildet ein gelbes Pulver.

Auch vom Cyanamid leiten sich zwei *isomere* Arten von *Alkoholderivaten* ab, indem Wasserstoff gegen Alkyl ersetzt wird.

I. **Methyl-, Aethyl-cyanamid** entstehen z. B. aus Monomethyl- etc. -sulfoharnstoff. **Diäthylcyanamid**, $CN_2(C_2H_5)_2$, wird durch Behandlung von Cyanamidsilber mit Jodäthyl erhalten. Durch Säuren wird es zu Kohlensäure, Ammoniak und Diäthylamin verseift; es besitzt daher die unsymmetrische *Constitution* $N{\equiv}C—N(C_2H_5)_2$; hieraus folgt für das Cyanamid mit grosser Wahrscheinlichkeit die dem Namen entsprechende Formel $N{\equiv}C—NH_2$.

II. Andere Cyanamidderivate (zumal in der aromatischen Reihe bekannt) leiten sich von einem hypothetischen Isomeren des Cyanamids, $NH{=}C{=}NH$, dem *Carbodiimid*, ab, z. B. **Carbodiphenylimid**, $CN_2(C_6H_5)_2$. Sie werden gleichfalls durch Kochen mit Säuren in Kohlensäure und Amin gespalten.

Polymere. **Dicyandiamid**, *Param*, $C_2N_4H_4$ (s. o.), krystallisirt in schönen flachen Nadeln oder Prismen, und hat wahrscheinlich

die Constitution $N{\equiv}C-NH-C{<}^{NH_2}_{NH}$ (B. **26**, 1583). Bei stärkerem Erhitzen bildet es wie das Cyanamid **Melam**, $C_6H_9N_{11}$, ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches auch durch stärkeres Erhitzen von Sulfocyanammonium entsteht und durch Behandlung mit Schwefelsäure in Melamin übergeht.

Melamin, *Cyanuramid*, $C_3N_6H_6$ (*Liebig* 1838), bildet glänzende, rhombische, in Alkohol und Aether unlösliche Octaëder. Es besitzt basische Eigenschaften. Durch Kochen mit Säuren wird successive Amid gegen Hydroxyl ersetzt unter Bildung von **Ammelin**, $(CN)_3(NH_2)_2OH$, **Ammelid**, $(CN)_3(NH_2)(OH)_2$, und schliesslich Cyanursäure, $(CN)_3(OH)_3$. Melamin hat daher die Constitution $(CN)_3(NH_2)_3$; B. **25**, 538. Auch von ihm leiten sich wieder Alkoholderivate durch Eintritt von Alkyl an Stelle von Wasserstoff ab: *alkylirte Melamine*; und zu diesen existirt wieder eine isomere Classe von Verbindungen, welche das hypothetische „**Isomelamin**", $[C(NH)]_3(NH)_3$, zur Stammsubstanz haben. Hierhin gehören die Polymerisationsproducte der Alkyl-Cyanamide.

Näheres: *A. W. Hofmann*, B. **18**, 2755, 3217; *Rathke*, B. **20**, 1056.

Das **Melam** ist ein Imid des Melamins, entsprechend der Formel $[(CN)_3(NH_2)_2]_2NH$, und geht durch Ammoniak in Melamin über.

F. Anhang. Die Isomerien in der Cyangruppe.

Wie dargelegt, leiten sich von der Blausäure, der Cyansäure, der Sulfocyansäure und dem Cyanamid, sowie von den bezüglichen Polymeren jedesmal zwei Classen isomerer Alkoholderivate ab, die sich durch ihre Spaltungsproducte scharf unterscheiden. Dieselben entsprechen eigentlich je zwei isomeren Muttersubstanzen („*Normale*" und „*Pseudo*"-*Form*, *Ad. Baeyer*), von denen aber stets nur eine in freier Form bekannt ist, die normale Verbindung (s. *Hofmann* l. c., vgl. hierzu *Klason*, B. **20**, R. 317), so dass die isomeren Formen wahrscheinlich einen labilen Gleichgewichtszustand der Atome repräsentiren, und bei Versuchen zur Darstellung daher sich gleich in die andere, stabile, Form umlagern. (Vgl. den Abschnitt über Tautomerie, S. 233.) Durch Ersetzung des Wasserstoffs gegen Alkyl werden hier meist beide Arten der Atomgruppirung existenzfähig, wenngleich auch da noch ein Unterschied in der Stabilität beobachtet wird, insofern als die normalen Verbindungen sich verschiedentlich sehr leicht in die Isoverbindungen (Pseudoverbindungen) umwandeln. Demgemäss erhält man aus cyansaurem Kali direct statt des nor-

malen den Iso-Cyansäureester; Sulfocyanallyl lagert sich leicht in Allylsenföl um, statt Cyanursäure- werden für gewöhnlich Isocyanursäureester erhalten u. s. f.

XIII. Kohlensäurederivate.

Die Kohlensäure ist eine zweibasische Säure, da sie zwei Reihen von Salzen bildet, z. B. Na_2CO_3 und $NaHCO_3$. Das den Salzen zu Grunde liegende Hydrat, CO_3H_2, gleich $O{=}C{<}^{OH}_{OH}$, ist unbekannt, dürfte aber in der wässerigen Lösung der Säure anzunehmen sein.

Ihrer empirischen Formel nach erscheint die Kohlensäure als niedrigste Oxysäure, $C_nH_{2n}O_3$, also der Glycolsäure homolog, und kann daher auch als Oxyameisensäure bezeichnet werden. Ihre zweibasische Natur erklärt sich daraus, dass die Carbonylgruppe ihren acidificirenden Charakter gleichmässig über beide Hydroxyle erstreckt. Da letztere an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, so ist auch die Nichtexistenz des freien Hydrats nach S. 140 etc. leicht verständlich.

Die Salze der Kohlensäure, desgleichen einige ihrer Derivate, wie der Schwefelkohlenstoff und das Kohlenstoffoxysulfid, werden schon in der anorganischen Chemie betrachtet. Dagegen sind hier zu besprechen die Ester, Chloride und Amide der Kohlensäure, von denen, wie bei allen zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$, je zwei Arten existiren, saure und neutrale. Die letzteren sind jenen der Oxalsäure oder Bernsteinsäure sehr ähnlich und beständig, die ersteren hingegen in freier Form höchst unbeständig und fast nur in Salzen bekannt. Auch gemischte Derivate sind vielfach dargestellt, z. B. Carbamidsäureäthylester, $CO(NH_2)(OC_2H_5)$, analog Oxamäthan (S. 243).

Uebersicht:

Neutrale Derivate	$CO(OC_2H_5)_2$ Kohlensäureäthylester	$COCl_2$ Chlorkohlenoxyd	$CO(NH_2)_2$ Harnstoff
Saure Derivate	$CO(OC_2H_5)H.O$ Aethylkohlensäure	$CO(Cl)(OH)$ Chlorkohlensäure	$CO(NH_2)(OH)$ Carbamidsäure
Gemischte Derivate		$CO(Cl)(OC_2H_5)$ Chlorkohlensäureäthylester	$CO(NH_2)(OC_2H_5)$ Urethan

Die *Bildungsweisen* dieser Verbindungen sind meist völlig analog denjenigen der entsprechenden Derivate der einbasischen Säuren und der Oxalsäure.

A. Ester der Kohlensäure.

Kohlensäureäthylester, $CO(OC_2H_5)_2$. *Bildung:*

1. Durch Einwirkung von Aethyljodid auf Silbercarbonat.

2. Durch Einwirkung von Alkohol auf Chlorkohlensäureester (also indirect aus Chlorkohlenoxyd und Alkohol, s. f. S.):

$$CO(OC_2H_5)Cl + C_2H_5.OH = CO(OC_2H_5)_2 + HCl.$$

Neutrale, bei 126° siedende, angenehm riechende Flüssigkeit, welche leichter als Wasser und darin unlöslich ist.

Analoge **Methyl-, Propyl-** etc. **-ester** existiren, desgleichen Ester, welche zwei verschiedene Alkoholradicale enthalten. Die Reihenfolge des Eintritts derselben ist gleichgültig (Beweis der Gleichwerthigkeit der beiden Hydroxyle).

Aethylkohlensäure, $CO(OC_2H_5)(OH)$. Entspricht völlig der Aethylschwefelsäure, ist aber weit unbeständiger und daher nur in Salzen bekannt.

Das **äthylkohlensaure Kali,** $CO(OC_2H_5)(OK)$, entsteht durch Einleiten von Kohlensäure in alkoholische Kaliumäthylatlösung: $CO_2 + KOC_2H_5 = CO_3(C_2H_5)K$. Perlmutterglänzende Blättchen, welche schon durch Wasser in Kaliumcarbonat und Alkohol gespalten werden.

B. Chloride der Kohlensäure.

Kohlenstoffoxychlorid, *Chlorkohlenoxyd, Phosgen,* $COCl_2$ (*Davy*). Analog dem Succinylchlorid, oder Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2. Entsteht durch directe Vereinigung von Kohlenoxyd mit Chlor im Sonnenlichte etc., ferner durch Oxydation von Chloroform mit Chromsäure und aus Tetrachlorkohlenstoff durch rauchende Schwefelsäure. Farbloses Gas, unter + 8° flüssig, von äusserst heftigem, erstickendem Geruch. In Benzol löslich. Zersetzt sich als Säurechlorid mit Wasser zu Kohlensäure und Salzsäure.

Führt Säurehydrate unter Wasserabspaltung in ihre Anhydride über. Verwandelt Aldehyd in Aethylidenchlorid. Dient zur Darstellung von Farbstoffen. Giebt mit secundären Fettaminen Harnstoffe, mit secundären, aromatischen Aminen Carbamidchloride (B. 20, 783).

Chlorkohlensäure, $COCl(OH)$, das saure Chlorid der Kohlensäure, analog Chloroxalsäure (Tab. S. 241), besitzt zu grosse Tendenz zum Zerfall in Kohlensäure und Salzsäure, als dass sie

frei oder in Salzen bestehen könnte. Hingegen bildet sie als einbasische Säure Ester, z. B. **Chlorkohlensäureäthylester**, *Chlorameisensäureester*, $CO(Cl)(OC_2H_5)$, gleich $Cl—CO.OC_2H_5$, welcher durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf absoluten Alkohol entsteht (*Dumas* 1833):

$$COCl_2 + C_2H_5OH = COCl(OC_2H_5) + HCl.$$

Flüchtige, heftig riechende Flüssigkeit vom S.-P. 93°. Er reagirt ganz als Säurechlorid und wird als solches schon durch Wasser zersetzt. Ist daher vortrefflich geeignet, um die Carboxylgruppe synthetisch in viele Verbindungen einzuführen.

Die **Chlorkohlensäuremethyl-** etc. **-ester** sind sehr ähnlich.

C. Amide der Kohlensäure.

Das neutrale Amid der Kohlensäure ist der Harnstoff oder das Carbamid, das saure Amid (Amidsäure) die Carbamidsäure.

Als Imid der Kohlensäure erscheint die (nur in Derivaten bekannte) Imidokohlensäure, $C(NH)\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ (*Sandmeyer*, B. 19, 862); ferner die hypothetische Nebenform der Cyansäure, CO:NH (s. Tab. S. 260); als Diimid diejenige des Cyanamids, $C(NH)_2$, während man die Cyansäure als halbseitiges Nitril und das Cyanamid als Amid dieses Nitrils aufzufassen hat (s. das.). Das Amidin (s. S. 194) der Kohlensäure ist das Guanidin.

Das „*Orthoamid*" der Kohlensäure, $C(NH_2)_4$, ist seither unbekannt, statt seiner entsteht Guanidin.

Die *Bildung* des Harnstoffs und der Carbamidsäure ist völlig analog derjenigen der Säureamide im Allgemeinen:

1. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Kohlensäureester:

$$CO(OC_2H_5)_2 + 2NH_3 = CO(NH_2)_2 + 2C_2H_5.OH;$$
$$CO(OC_2H_5)_2 + NH_3 = CO(OC_2H_5)NH_2 + C_2H_5.OH.$$

2. Durch Abspaltung von Wasser aus (kohlensaurem oder) carbamidsaurem Ammoniak. Kohlensäure und Ammoniak vereinigen sich in trockener Form direct zu carbamidsaurem Ammoniak (sogenanntem wasserfreiem, kohlensaurem Ammoniak), $CO(NH_2).OH, NH_3$. Dies geht durch Erhitzen auf 135° oder durch den Einfluss eines elektrischen Wechselstroms in Harnstoff über:

$$CO(NH_2).OH, NH_3 = CO(NH_2)_2 + H_2O.$$

3. Durch Einwirkung von Ammoniak auf die Kohlensäurechloride:

$$COCl_2 + 4NH_3 = CO(NH_2)_2 + 2NH_4Cl;$$
$$CO(OC_2H_5)Cl + 2NH_3 = CO(OC_2H_5)(NH_2) + NH_4Cl.$$

Carbamidsäure, Carbaminsäure, $CO(NH_2)OH$. Das Ammonsalz (s. o.), eine weisse Masse, dissociirt schon bei 60° in Ammoniak und Kohlensäure. Seine wässerige Lösung fällt Chlorcalciumlösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht, da Calciumcarbamat löslich ist; erhitzt man indess, so tritt Verseifung in Kohlensäure und Ammoniak ein, und Calciumcarbonat fällt nieder. — Der Aethylester der Carbamidsäure ist das

Urethan, $CO(NH_2)(OC_2H_5)$. Bildung nach (3.) (*Dumas* 1833). Entsteht auch durch directe Vereinigung von Cyansäure mit Alkohol, sowie aus Harnstoffnitrat durch Natriumnitrit bei Gegenwart von Alkohol. Grosse Tafeln, Sm.-P. 47 bis 50°, siedet unzersetzt. In Wasser etc. leicht löslich. Wirkt schlaferregend.

Ein Wasserstoffatom ist gegen Natrium austauschbar. Durch Salpetersäure entsteht Nitrourethan, $NO_2.NH.CO_2C_2H_5$, aus welchem das *Nitramid*, $NO_2.NH_2$, dargestellt wurde (*Thiele*, B. 27, 1909). Urethan kann an Stelle von Cyansäure zu gewissen synthetischen Reactionen verwendet werden (B. 23, 1856).

Analoge **Carbamidsäure-methyl-** etc. **-ester** sind bekannt. Sie werden alle durch Alkalien leicht verseift und gehen beim Erhitzen mit Ammoniak in Harnstoff über.

Carbamidchlorid, $CO(NH_2)Cl$, entsteht aus Cyansäure und Salzsäure (*Wöhler*, A. 45, 357), ferner aus Phosgen und Salmiak bei 400° (Ann. 244, 29). Es bildet eine farblose Flüssigkeit oder lange Nadeln vom Sm.-P. 50° und S.-P. 61 bis 62°, von stechendem Geruch. Es reagirt heftig mit Wasser, bildet mit Alkoholen Urethane und dient zur Synthese aromatischer Säuren.

Aethylcarbamidsäureäthylester, $CO(NH.C_2H_5)(OC_2H_5)$ (*Aethylurethan*), flüssig, S.-P. 175°, entsteht z. B. durch Erhitzen von Cyansäureäther mit Alkohol auf 100° (directe Vereinigung).

Imidodicarbonsäurediäthyläther, $NH(CO_2C_2H_5)_2$, ist das dem Urethan als Amid entsprechende Imid (vgl. Diacetamid). Es entsteht aus der Natriumverbindung des Urethans durch Chlorkohlensäureester. Weisse Krystalle, Sm.-P. 50°. Durch einmalige Amidbildung (Austausch von OC_2H_5 gegen NH_2) leitet sich daraus der Allophansäureester, durch zweimalige Amidbildung das Biuret ab.

Harnstoff, *Carbamid*, $CO(NH_2)_2$. Im Harn aufgefunden 1773. Ist enthalten im Harn der Säugethiere, Vögel und einiger Reptilien, sowie in einigen anderen thierischen Flüssigkeiten.

Der erwachsene Mensch producirt täglich etwa 30 g. Harnstof ist das Endproduct der oxydativen Spaltung der stickstoffhaltigen Verbindungen im Organismus.

Bildung. Aus Kohlensäureäthylester, Carbamidsäure und Phosgen, s. v. S. *Synthetisch entsteht er aus cyansaurem Ammoniak durch Umlagerung* beim Erwärmen oder Aufbewahren der wässerigen Lösung (*Wöhler* 1828, s. S. 1 und 269):

$$CN.OH, NH_3 = CO(NH_2)_2.$$

Entsteht ferner aus Cyanamid und Wasser (S. 274); aus Thioharnstoff durch Kaliumpermanganat (S. 285); durch partielle Verseifung von Guanidin (S. 286):

$$C(NH)(NH_2)_2 + H_2O = CO(NH_2)_2 + NH_3;$$

durch Erhitzen von Oxamid mit Quecksilberoxyd, durch Spaltung von Kreatin (S. 287) mit Alkali, durch Oxydation von Harnsäure etc.

Darstellung. 1. Aus Harn durch Eindampfen, Zusatz von Salpetersäure und Zerlegen des abgeschiedenen und gereinigten salpetersauren Harnstoffs mit Baryumcarbonat.

2. Aus Kaliumcyanat und somit aus Ferrocyankalium durch Erwärmen der Lösung mit Ammonsulfat (Darstellung: B. 26, R. 779):

$$2CNOK + (NH_4)_2SO_4 = 2CON_2H_4 + K_2SO_4.$$

Harnstoff bildet lange rhombische Prismen oder Nadeln von kühlendem Geschmack, in Wasser sehr leicht, in Alkohol leicht, nicht aber in Aether löslich. Sm.-P. 132°; sublimirt im Vacuum unzersetzt; bei stärkerem Erhitzen entstehen Ammoniak, Cyanursäure, Biuret (S. 282) und Ammelid (S. 275). Als Säureamid wird Harnstoff durch Kochen mit Alkalien oder Säuren oder Ueberhitzen mit Wasser verseift:

$$CO(NH_2)_2 + H_2O = CO_2 + 2NH_3,$$

und durch salpetrige Säure in Kohlensäure und Stickstoff übergeführt:

$$CO(NH_2)_2 + 2NO_2H = CO_2 + 2N_2 + 3H_2O,$$

desgleichen durch Natriumhypochlorit oder -bromit (*Davy*, *Knop*).

Auf der Messung des gebildeten Stickstoffs beruht die *Hüfner*'sche Harnstoffbestimmung (s. J. pr. Ch. (2) 3, 1; vgl. a. B. 24, R. 330).

Beim Erhitzen mit alkoholischem Kali auf 100° verwandelt sich der Harnstoff wieder in Cyansäure (Kalisalz) und Ammoniak.

Der basische Charakter des Ammoniaks ist im Harnstoff durch den Einfluss des (negativen) Carbonyls erheblich geschwächt.

Unter den Salzen des Harnstoffs mit Säuren sind zu erwähnen:

Harnstoffnitrat, CON_2H_4, HNO_3, glänzende weisse Blätter, in Wasser leicht, in Salpetersäure schwer löslich; ferner das **salzsaure, oxalsaure** und **phosphorsaure Salz.** — Wie das Acetamid bildet Harnstoff aber auch mit Basen Salze, besonders mit Quecksilberoxyd (z. B. $CON_2H_4 + 2HgO$); endlich liefert er mit Salzen krystallisirende Verbindungen, z. B. **Harnstoff-Chlornatrium,** $CON_2H_4 + NaCl + H_2O$ (glänzende Prismen), **Harnstoff-Silbernitrat,** $CON_2H_4 + AgNO_3$ (rhombische Prismen), **Harnstoff-Quecksilberchlorid** u. s. f. Der in einer neutralen wässerigen Harnstofflösung durch Mercurinitrat entstehende Niederschlag hat die Formel $2CON_2H_4 + Hg(NO_3)_2 + 3HgO$. Auf seiner Bildung beruht die Harnstofftitration nach *Liebig* (s. *Pflüger* u. *Bohland*, Arch. f. Phys. **38**, 575).

Isomer mit Harnstoff ist das Amidoxim Isuret (S. 195).

Nitroharnstoff, $NH_2.CO.NH.NO_2$, durch Einwirkung von conc. Schwefelsäure auf Harnstoffnitrat erhalten, besitzt die Eigenschaften einer starken Säure. *Thiele*, A. **288**, 267.

Alkylirte Harnstoffe entstehen durch Austausch der Amidwasserstoffatome gegen Alkoholradicale:

Methylharnstoff, $CO\begin{matrix}NH_2\\NH.CH_3\end{matrix}$ α-Diäthylharnstoff, $CO\begin{matrix}NH.C_2H_5\\NH.C_2H_5\end{matrix}$,

Aethylharnstoff, $CO\begin{matrix}NH_2\\NH.C_2H_5\end{matrix}$, β-Diäthylharnstoff, $CO\begin{matrix}NH_2\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}$.

Man erhält sie nach dem Vorbilde der *Wöhler*'schen Harnstoffsynthese durch Vereinigung von Cyansäure mit Aminen, oder von Cyansäureestern mit Ammoniak oder Aminen, z. B.:

$$CO.NC_2H_5 + NH_2.C_2H_5 = CO(NH.C_2H_5)_2,$$

ferner aus Aminen und Phosgen.

Sie sind dem Harnstoff zum Theil sehr ähnlich, zum Theil aber flüssig und destillirbar. Ihre *Constitution* ergiebt sich aus der Natur der bei der Verseifung entstehenden Producte, unter Berücksichtigung der Gesetzmässigkeit (S. 111), dass an Stickstoff gebundene Alkoholradicale durch verseifende Mittel von diesem nicht abgespalten werden.

Hydrazinderivate des Harnstoffs. Aus Kaliumcyanat und Hydrazinhydrat entsteht **Semicarbazid,** $NH_2.CO.NH.NH_2$, besser „*Semicarbohydrazid*" genannt, eine Base, Sm.-P. 96°, deren hydrazonartige Condensationsproducte mit Ketonen gut krystallisiren und so zur Isolirung der letzteren verwendbar sind (A. **283**, 1). Analog entsteht **Carbazid,** $CO(NH.NH_2)_2$, (besser „*Carbohydrazid*"), aus Kohlensäureester und Hydrazinhydrat. Sm.-P. 152°. Ueber (wirkliches) **Carbazid,** CON_6, s. B. **27**, 2684.

Diäthylsemicarbohydrazid s. S. 128.

Säurederivate. Treten in den Harnstoff Säureradicale ein, so resultiren seine Säurederivate oder „*Ureïde*". Dieselben entstehen durch Einwirkung von Säurechloriden oder -anhydriden auf Harnstoff, oder auch durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein Gemisch von Harnstoff und der Säure. Sie

correspondiren in ihren Eigenschaften dem Diacetamid (S. 192). Hierhin gehören:

Acetylharnstoff, $CON_2H_3(C_2H_3O)$; Allophansäure, $CO(NH_2)(NH.CO_2H)$.

Auch zweiwerthige einbasische Säuren bilden Ureïde, sowohl als Alkohole, wie als Alkohole und Säuren gleichzeitig:

Hydantoinsäure, $CO\begin{matrix}NH_2\\NH.CH_2—CO_2H\end{matrix}$, Lactylharnstoff, $CO\begin{matrix}NH.CH—CH_3\\|\\NH.CO\end{matrix}$

Hydantoin, $CO\begin{matrix}NH.CO\\NH.CH_2\end{matrix}$

Hydantoin, *Glycolylharnstoff*, $C_3H_4N_2O_2$ (Nadeln, neutral), und **Hydantoinsäure,** *Glycolursäure*, $C_3H_6N_2O_3$ (Prismen), sind Derivate der Glycolsäure; ersteres geht durch partielle Verseifung in Hydantoinsäure über; durch weitere Verseifung tritt Spaltung in Kohlensäure, Ammoniak und Glycocoll ein. Sie bilden sich aus gewissen Harnsäurederivaten (Allantoin) durch Jodwasserstoff, und auch synthetisch; z. B. Hydantoinsäure aus Glycocoll und Cyansäure.

Methylhydantoin, $C_3H_3(CH_3)N_2O_2$, entsteht durch schwache Verseifung des Kreatinins (S. 287, Austausch von NH gegen O).

Ureïde zweibasischer Säuren: s. Harnsäuregruppe.

Biuret, $C_2H_5N_3O_2$, entsteht beim Erhitzen des Harnstoffs auf 160°:

$$2NH_2.CO.NH_2 = NH_3 + NH\begin{matrix}CO—NH_2\\CO—NH_2\end{matrix}.$$

Weisse Nadeln ($+H_2O$), in Wasser oder Alkohol leicht löslich. Die alkalische Lösung giebt mit wenig Kupfersulfat eine schöne violettrothe Färbung („Biuretreaction"), welche auf Bildung eines basischen Kupferkaliumsalzes: $2C_2H_5N_3O_2.Cu(OH)_2.2KOH$ beruht (B. 29, 299). — Das Biuret entsteht auch durch Einwirkung von Ammoniak auf die **Allophansäureester** (S. 279), die aus Harnstoff und Chlorkohlensäureestern:

$$CO(NH_2)_2 + Cl.CO_2C_2H_5 = CO(NH_2)(NH.CO_2C_2H_5) + HCl,$$

als krystallinische, in Wasser schwer lösliche Verbindungen erhalten werden. Die Allophansäure ist in freier Form unbekannt. Das Biuret kann als Amid derselben betrachtet werden.

D. Schwefelhaltige Abkömmlinge der Kohlensäure.

Zu den meisten beschriebenen Kohlensäurederivaten existiren analoge Verbindungen, in denen der Sauerstoff jener ganz oder theilweise gegen Schwefel ersetzt ist. Sie sind vielfach wieder in freier Form unbeständig, wegen zu leichter Verseifbarkeit zu Kohlensäure oder Kohlenoxysulfid oder Schwefelkohlenstoff, da-

gegen in Salzen oder wenigstens in Estern bekannt. Soweit letztere ein Alkoholradical an Schwefel gebunden enthalten, liefern sie bei der Verseifung nicht die entsprechenden Alkohole, sondern Thioalkohole, dem innigen Charakter jener Bindung entsprechend.

Unter diesen Estern existiren zahlreiche *Isomerien*. So kennt man zwei Arten von Mono- wie von Dithiocarbonsäureestern, Isomere der Thio- und Dithiocarbamidsäureester, sowie der alkylirten Sulfoharnstoffe (Imidocarbamidsäurederivate). Von den zu Grunde liegenden Säuren etc. selbst ist nur je eine Form bekannt: s. „Tautomerie“ und S. 275.

Uebersicht über die (zum Theil nur in Derivaten bekannten) Stammsubstanzen:

CSO_2H_2:
- Trithiocarbonsäure, $CS(SH)_2$
- CS_2OH_2: Carbonyldithiosäure, $CO\overset{SH}{SH}$
- CS_2OH_2: Dithiocarbonsäure, $CS\overset{SH}{OH}$
- CSO_2H_2: Carbonylmonothiosäure, $CO\overset{SH}{OH}$
- CSO_2H_2: Monothiocarbonsäure, $CS\overset{OH}{OH}$

Thiophosgen, $CSCl_2$

Thiocarbamidchlorid, $CS\overset{NH_2}{Cl}$

CS_2NH_3:
- Dithiocarbamidsäure, $CS\overset{NH_2}{SH}$
- Imidocarbondithios., $C(NH)\overset{SH}{SH}$

$CSONH_3$:
- Carbamidmonothios., $CO\overset{NH_2}{SH}$
- Monothiocarbamids., $CS\overset{NH_2}{OH}$
- Imidocarbonmonothiosäure $C(NH)\overset{SH}{OH}$

CSN_2H_4:
- Thiocarbamid, $CS\overset{NH_2}{NH_2}$
- Imidocarbamidthiosäure $C(NH)\overset{NH_2}{SH}$

Diese Verbindungen sind dreierlei Art. Die einen enthalten die Gruppe $=C=S$: „*Thiocarbon-*“ und „*Thiocarbamid-*“verbindungen; die anderen die Gruppe $=C=O$: „*Carbonyl-*“ und „*Carbamid-*“verbindungen; die dritten die Gruppe $=C=NH$: *Imidocarbon-* und *Imidocarbamid*-verbindungen (s. Ann. **211**, 85).

Die Constitution der Verbindungen ergiebt sich aus ihren Spaltungsproducten bei der Verseifung. So zerfällt Methylthiocarbamid, $CS(NH_2)(NH.CH_3)$, in Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Methylamin, während der isomere Imidocarbamidthiosäuremethylester, „Imidocarbamidthiomethyl“, $C(NH)(NH_2)(S.CH_3)$ (S. 285), z. B. leicht in Cyanamid und Methylsulfhydrat zerfällt.

Thiophosgen. *Thiocarbonchlorid*, $CSCl_2$. Durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff entsteht zunächst die Verbindung $CCl_3—SCl$, welche dann mit Zinnchlorür in Thiophosgen übergeführt wird. Letzteres ist eine rothe, leicht bewegliche, stark rauchende

Flüssigkeit von süsslichem Geruch, welche die Schleimhäute angreift. Siedepunkt etwa 68 bis 74°. Ist dem Phosgen im chemischen Verhalten sehr ähnlich, aber gegen Wasser viel beständiger; es wird selbst von heissem Wasser nur allmälig zerlegt. Mit Ammoniak bildet es Rhodanammon, nicht Thioharnstoff. Vgl. B. **20**, 2376; **21**, 337.

Geschwefelte Kohlensäuren. Die Trithiocarbonsäure besteht aus den Bestandtheilen von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff, so dass der Schwefelkohlenstoff als ihr Sulfanhydrid erscheint. Die zweifach geschwefelten Kohlensäuren erscheinen als $CS_2 + H_2O$ oder $COS + H_2S$, die einfach geschwefelten als $COS + H_2O$ oder $CO_2 + H_2S$. Demgemäss vereinigt sich CS_2 mit Na_2S zu CS_3Na_2, mit KSC_2H_5 zu $CS(SC_2H_5)SK$, mit KOC_2H_5 (alkoholischer Kalilösung) zu $CS(OC_2H_5)SK$, xanthogensaurem Kali. In ähnlicher Weise verbinden sich Kohlenoxysulfid, COS, und Thiocarbonchlorid, $CSCl_2$, mit Mercaptiden resp. Alkoholaten.

Trithiocarbonsäure, *Sulfokohlensäure*, CS_3H_2, ist ein braunes, in Wasser unlösliches, leicht zersetzliches Oel; ihr

Aethylester, $CS_3(C_2H_5)_2$, eine bei 240° siedende Flüssigkeit.

Xanthogensaures Kali, $CS(OC_2H_5)SK$ (*Zeise*, Bildung s. oben), bildet schöne, in Wasser sehr leicht, in Alkohol weniger lösliche, farblose Nadeln. Mit Kupfersulfat entsteht das Kupferxanthogenat als gelber (daher der Name) unbeständiger Niederschlag. Verwendung: beim Indigodruck.

Mit Chloräthyl entsteht der neutrale Ester $CS(OC_2H_5)(SC_2H_5)$. Die freie **Xanthogensäure,** *Xanthonsäure*, $CS(OC_2H_5)SH$, ist ein in Wasser unlösliches, schon bei 25° in $CS_2 + C_2H_5.OH$ zerfallendes Oel.

Geschwefelte Carbamidsäuren. Das Ammonsalz der

Dithiocarbamidsäure, $CS(NH_2)SH$, entsteht durch Vereinigung von Schwefelkohlenstoff und Ammoniak in Alkohol:

$$CS_2 + 2NH_3 = CS(NH_2)SH, NH_3$$

(siehe S. 271). Die freie Säure ist ein röthliches Oel, das sich leicht in Rhodanwasserstoff und Schwefelwasserstoff zersetzt:

$$CS(NH_2)SH = CSNH + SH_2.$$

In analoger Weise vereinigt sich Schwefelkohlenstoff mit *primären* Aminen zu den Aminsalzen alkylirter Dithiocarbamidsäuren. So entsteht mit Aethylamin **äthyldithiocarbamidsaures Aethylamin,** $CS(NH.C_2H_5)SH, NH_2C_2H_5$. Werden solche Salze erhitzt, so bilden sie unter Schwefelwasserstoffentwickelung Dialkylthioharnstoffe, z. B. $CS(NHC_2H_5)_2$, Diäthylthioharnstoff; wird ihre Lösung mit Quecksilberchlorid versetzt, so fallen die Quecksilbersalze der Säuren nieder,

welche beim Kochen mit Wasser in Quecksilbersulfid und das entsprechende Senföl zerfallen (Darstellung der letzteren s. S. 273):

$$[CS(NHC_2H_5).S]_2Hg = 2\,CSNC_2H_5 + HgS + H_2S.$$

Secundäre Amine vermögen auch alkylirte Dithiocarbamidsäuren, die letzteren aber nicht, Senföle zu liefern (S. 273).

Dithiurethan, $CS(NH_2)(S.C_2H_5)$, ist der Aethylester obiger Säure. Als **Thiurethan** bezeichnet man den Ester $CO(NH_2)(S.C_2H_5)$; als **Xanthogenamid** dessen Isomeres, $CS(NH_2)(OC_2H_5)$. **Methylxanthogenamid** ist dann beispielsweise $CS(NH.CH_3)(OC_2H_5)$ etc.

Thiocarbamid, *Sulfoharnstoff*, *Thioharnstoff*, $CS(NH_2)_2$ (*Reynolds*), ist das Analogon des Harnstoffs. Seine *Bildungsweisen* sind denjenigen des letzteren durchaus ähnlich. So entsteht es aus sulfocyansaurem Ammoniak wie Harnstoff aus cyansaurem Ammoniak:

$$CSNH, NH_3 = CS(NH_2)_2.$$

Die Umlagerung tritt aber erst bei höherer Temperatur (130°) ein und bleibt unvollständig, da Thiocarbamid beim Schmelzen umgekehrt Sulfocyanammonium zurückbildet (s. S. 271). Entsteht ferner aus Schwefelwasserstoff und Cyanamid:

$$CN.NH_2 + SH_2 = CS(NH_2)_2.$$

Rhombische, sechsseitige Prismen, in unreiner Form lange, seideglänzende Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind, bitter schmecken und neutral reagiren. Sm.-P. 172°. Leicht verseifbar zu Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Kaltes Kaliumpermanganat führt in Harnstoff über. Quecksilberoxyd entzieht Schwefelwasserstoff unter Cyanamidbildung. Bildet mit Säuren als schwache Base Salze, aber auch als Säure mit Quecksilberoxyd etc.; vereinigt sich ferner mit Salzen. Einwirkung von Jodmethyl führt zum Imidocarbamidthiomethyl s. S. 283 (*Bernthsen* und *Klinger*). Durch alkoholisches Kali wird es bei 100° in Rhodanwasserstoff (Rhodankalium) und Ammoniak zurückverwandelt.

Bei einzelnen Reactionen verhält sich Thioharnstoff so, als wenn ihm die tautomere Constitutionsformel einer hypothetischen *Imidocarbamidthiosäure*, $C(NH)(NH_2)(SH)$, zukäme. Letzterer Atomgruppirung entsprechend constituirt sind die Imidocarbamidthioalkyl-Verbindungen (s. o.).

Auch *normale Alkylthioharnstoffe* sind bekannt, z. B. Methylthioharnstoff (weisse Prismen). Manche derselben zerfallen mit Salzsäure oder Phosphorsäure in Amin und Senföl (S. 273).

Ferner kennt man Säurederivate des Thioharnstoffs, wie **Acetylthioharnstoff**. Hierhin gehört z. B. das synthetisch darstellbare **Sulfhydantoin**, welches aber dem S. 282 besprochenen Hydantoin nur unvollkommen analog ist, da es ein Derivat der Imidocarbamidthiosäure ist und bei der Spaltung Thioglycolsäure liefert, entsprechend der Formel $C(NH)<^{NH—CO}_{S——CH_2}$.

E. Amidine der Kohlensäure.

Guanidin, CH_5N_3, $= C(NH)(NH_2)_2$ (*Strecker* 1861). Kann auch als Imidoharnstoff (Imidocarbamid) bezeichnet werden:

$O=C=(NH_2)_2$, Harnstoff; $(NH)=C=(NH_2)_2$, Guanidin.

Bildung. Aus Guanin (s. S. 293) durch oxydative Spaltung; aus Cyanamid durch Erhitzen mit Jodammonium:

$$CN.NH_2 + NH_4J = CN_3H_5, HJ,$$

daher aus Jodcyan und Ammoniak. *Darstellung* aus Sulfoharnstoff durch Erhitzen mit Sulfocyanammonium auf 180 bis 190°:

$CS.(NH_2)_2 + NH_3$, $CNSH = C(NH)(NH_2)_2$, $CNSH + H_2S$,

daher beim Erhitzen von Sulfocyanammonium für sich auf diese Temperatur (*Volhard*). — *Nachweis*: B. **25**, 658.

Guanidin ist eine sehr starke, in Wasser und Alkohol leicht lösliche, krystallisirbare Base, welche an der Luft zerfliesst und Kohlensäure absorbirt und sich mit einem Aequivalent Säure zu Salzen verbindet. Besonders schön krystallisirt das **Guanidincarbonat**, $(CH_5N_3)_2$, H_2CO_3 (quadratische Säulen). — Guanidin ist leicht verseifbar, zunächst zu Harnstoff und Ammoniak, dann zu Kohlensäure und Ammoniak.

Die fettsauren Guanidinsalze gehen beim Erhitzen in die charakteristisch krystallisirenden *Guanamine* über (B. **25**, 534).

Durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Guanidinnitrat entsteht **Nitroguanidin**, $NH_2.C(NH)(NH.NO_2)$, welches durch Reduction **Amidoguanidin**, $NH_2.C(NH)(NH.NH_2)$, liefert. Letzteres zerfällt beim Kochen mit Alkalien oder Säuren in *Hydrazin*, N_2H_4, Ammoniak und Kohlensäure und giebt mit salpetriger Säure **Diazoguanidin**, $NH_2.C(NH)(NH.N=N.OH)$, welches durch Alkali in Wasser, Cyanamid und *Stickwasserstoffsäure*, N_3H, siehe S. 221, gespalten wird. Aus Amidoguanidin sind ferner das orangegelbe **Azodicarbonamid**, $NH_2CO—N=N—CONH_2$, sowie das farblose **Hydrazodicarbonamid**, $NH_2CO—NH—NH—CONH_2$, zugänglich (*Thiele*, A. **270**, 1; **271**, 27; **273**, 133).

Zahlreiche alkylirte Guanidine sind dargestellt worden (aus Cyanamid und Aminen etc.). Dieselben zerfallen beim Erhitzen mit Schwefelwasserstoff in Thioharnstoff und Amine (s. Amidine). Ersterem entspricht der **Azodicarbonsäureester,** $N_2(COOC_2H_5)_2$ (B. 27, 773).

Durch directe Vereinigung von Cyanamid mit Glycocoll entsteht **Glycocyamin,** $C(NH)\begin{matrix}NH_2\\NH—CH_2—CO_2H\end{matrix}$, welches unter Wasserverlust **Glycocyamidin** bilden kann, $C(NH)\begin{matrix}NH—CO\\NH—CH_2\end{matrix}$. Verwendet man statt des Glycocolls dessen Methylderivat, das *Sarkosin*, so erhält man in analoger Weise synthetisch Kreatin und Kreatinin (*Volhard*):

$$NH{=}C\begin{matrix}NH_2\\N(CH_3)—CH_2—CO_2H\end{matrix}, \qquad NH{=}C\begin{matrix}NH——CO\\N(CH_3)—CH_2\end{matrix}.$$

Kreatin Kreatinin

Kreatin, $C_4H_9N_3O_2$ (*Chevreul*), ist namentlich im Muskelsaft enthalten, und aus Fleischextract zu gewinnen (*Liebig*). Glänzende Prismen ($+ H_2O$), neutral, in heissem Wasser ziemlich, in Alkohol schwer löslich; Geschmack bitter. — Durch Erwärmen mit Säuren verliert es Wasser unter Bildung von

Kreatinin, $C_4H_7N_3O$, welches ein ständiger Bestandtheil des Harns ist und ein charakteristisches Chlorzinkdoppelsalz $2C_4H_7N_3O + ZnCl_2$, bildet. Es ist eine starke Base, löst sich in Wasser und Alkohol viel leichter als Kreatin, und wird durch Wasseraufnahme wieder in letzteres übergeführt.

Durch mässige Verseifung entstehen aus Kreatinin Ammoniak und Methylhydantoin, aus Kreatin Harnstoff und Sarkosin.

F. Harnsäuregruppe.

Wie die zweibasischen Säuren: Oxalsäure, Malonsäure, Tartronsäure und Mesoxalsäure mit Ammoniak Amide bilden, so können sie auch mit dem Ammoniakderivat Harnstoff zu amidartigen Verbindungen zusammentreten. Dabei werden entweder zwei Molecüle Wasser abgespalten, so dass kein Carboxyl mehr vorhanden bleibt, oder es wird nur ein Molecül Wasser eliminirt, so dass noch eine Carboxylgruppe dem Molecül verbleibt. Im ersteren Falle entstehen die sogenannten „*Ureïde*", im letzteren die sogenannten „*Ursäuren*"; z. B. aus Oxalsäure die Parabansäure und Oxalursäure:

$$\begin{matrix}CO.OH\\|\\CO.OH\end{matrix}, \qquad CO\begin{matrix}NH.CO\\|\\NH.CO\end{matrix}, \qquad CO\begin{matrix}NH_2\\NH.CO.CO_2H\end{matrix}.$$

Oxalsäure Ureïd (Parabansäure) Ursäure (Oxalursäure)

Von der Malonsäure leitet sich analog ab die Barbitursäure ($C_4H_4N_2O_3$, Ureïd), von der Tartronsäure die Dialursäure ($C_4H_4N_2O_4$, Ureïd) und von der Mesoxalsäure das Alloxan ($C_4H_2N_2O_4$, Ureïd) und die Alloxansäure ($C_4H_4N_2O_5$, Ursäure).

Es sind dies feste, meist schön krystallisirte Verbindungen von normalem Amidcharakter, welche daher durch Verseifung leicht rückwärts in Harnstoff (resp. Kohlensäure und Ammoniak) und die betreffende Säure gespalten werden. Die Ursäuren können als halbverseifte Ureïde betrachtet werden und entstehen auch in diesem Sinne aus letzteren.

Analoge Verbindungen leiten sich auch von den Aldehyd- resp. Alkoholsäuren Glyoxylsäure, $CH(OH)_2$—CO_2H, und Glycolsäure, $CH_2(OH)$—CO_2H, ab, von letzterer das Hydantoin (Ureïd) und die Hydantoinsäure (Ursäure), s. S. 282, von ersterer die Allantursäure, $C_3H_4N_2O_3$; nur zeigen sie ein etwas anderes Verhalten bei der Verseifung (s. daselbst).

Ausser diesen sogenannten „*Monureïden*“ existiren auch „*Diureïde*“, d. h. Verbindungen, in welche zwei Molecüle Harnstoff eingetreten sind. Es sind das

die Harnsäure, $C_5H_4N_4O_3$, und ihre nahen Verwandten: Xanthin, $C_5H_4N_4O_2$, Theobromin, $C_5H_2(CH_3)_2N_4O_2$, Caffeïn, $C_5H(CH_3)_3N_4O_2$, Hypoxanthin, $C_5H_4N_4O$, und Guanin, $C_5H_5N_5O$; ferner die Purpursäure, $C_8H_5N_5O_6$, das Alloxantin, $C_8H_4N_4O_7$, das Allantoin, $C_4H_6N_4O_3$, und andere Verbindungen.

Vorkommen. Manche Diureïde kommen in der Natur vor. Die Harnsäure ist im Harn der Fleischfresser, dem Guano, den Schlangenexcrementen, in Harnsteinen und Gelenkconcretionen, auch im Blut und Muskelsaft der Carnivoren enthalten; das Xanthin in geringer Menge im Harn, im Blut, in der Leber, in einigen Harnsteinen u. s. f., fast stets in Begleitung von Hypoxanthin; das Guanin im Guano; das Carnin im Fleischextract. Theobromin findet sich in den Cacaobohnen (Theobroma Cacao), Caffeïn in den Kaffeebohnen, dem Thee, dem Paraguaythee (Ilex paraguayensis), in der Guarana (den Früchten von Paullinia sorbilis) u. s. f.

Viele dieser Verbindungen stehen auch unter einander in näherer Beziehung; Hypoxanthin bildet sich aus Harnsäure durch Natriumamalgam, Xanthin aus Guanin durch salpetrige Säure (Austausch von

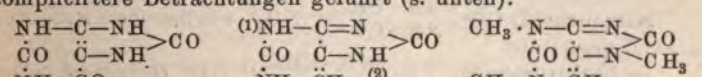
NH gegen O), Theobromin und Caffeïn aus Xanthin durch Methylirung; Hypoxanthin aus Carnin durch Salpetersäure.

Bildung. Aus den genannten Diureïden entstehen die oben erwähnten Ureïde (oder andere Diureïde), mehrfach neben Harnstoff, durch oxydative Spaltung (resp. Oxydation).

So liefert die Harnsäure mit Wasser und Bleisuperoxyd Allantoin; mit Salpetersäure je nach den Bedingungen Purpursäure, Alloxan, Alloxantin, Parabansäure; das Caffeïn mit Chlor Dimethylalloxan (und Methylharnstoff). Auch hängen jene Spaltungsproducte unter einander zusammen; z. B. giebt das Alloxan durch Reduction Alloxantin, Dialursäure, Barbitursäure, das Hydantoin resultirt aus Alloxansäure durch Reduction und geht seinerseits durch Oxydation in Allantursäure über; Dialursäure und Alloxan vereinigen sich unter Wasseraustritt zu Alloxantin u. s. f.

Verschiedene dieser Ureïde sind auch *synthetisch* aus Harnstoff und der betreffenden Säure dargestellt worden, wobei als wasserentziehendes Mittel besonders Phosphoroxychlorid in Anwendung gekommen ist, z. B. Parabansäure (aus Oxalsäure) und Barbitursäure (aus Malonsäure). Die Harnsäure ist synthetisch zugänglich geworden durch Erhitzen von Glycocoll mit Harnstoff, ferner indirect aus Acetessigester und Harnstoff (s. u.), durch deren Vereinigung zunächst das Methyluracyl (s. d.) entsteht, endlich indirect aus Amidobarbitursäure und Kaliumcyanat (s. S. 292). Daher können auf Umwegen auch Xanthin, Theobromin und Caffeïn synthetisch aufgebaut werden.

Die oben anticipirten *Constitutionsformeln* der einfacheren Ureïde und Ur-säuren folgen direct aus ihren Spaltungsproducten, Synthesen und gegenseitigen Beziehungen. Zu denjenigen der Harnsäure, des Xanthins und ihrer näheren Verwandten haben complicirtere Betrachtungen geführt (s. unten):



Harnsäure Xanthin Caffeïn

Das Guanin ist Imidoxanthin (O gegen NH ersetzt), Theobromin Dimethylxanthin (CH_3 an Stelle der H-atome 1 und 2). — Die Harnsäure erscheint als Diureïd einer für sich unbekannten Verbindung $C(OH)_2 = C(OH)-CO_2H$ oder des Orthohydrats der Tartronsäure, $C(OH)_3-CH(OH)-COOH$.

Die meisten Ureïde und Diureïde haben den Charakter mehr oder weniger starker Säuren.

Da dieser Säurecharakter nicht, wie bei den Ursäuren, durch die Anwesenheit von Carboxyl zu erklären ist, so muss man annehmen, dass er auf einer ähnlichen Ursache beruht, wie jener des Succinimids, dass also die vertretbaren Wasserstoffatome Imidwasserstoffatome sind, deren chemischer Charakter durch die die Imidgruppe umgebenden

Carbonylgruppen bestimmt wird. So wird z. B. verständlich, warum die Parabansäure (Formel s. S. 287) eine starke zweibasische Säure ist.

Von den hierhin gehörigen Verbindungen können nur einige der wichtigsten erwähnt werden.

(Vgl. *Liebig* und *Wöhler*, Ann. **26**, 241 ff.; *Baeyer*, Ann. **127**, 1, 199; **130**, 129 u. s. f.)

Parabansäure entsteht aus Harnsäure durch Oxydation mit Salpetersäure. Sie bildet in Wasser und Alkohol lösliche Nadeln oder Prismen. Die Salze, z. B. $C_3HKN_2O_3$, $C_3Ag_2N_2O_3$, sind unbeständig und gehen durch Wasseraufnahme in die gut krystallisirenden Salze der (einbasischen) **Oxalursäure** über.

Auch eine **Methylparabansäure**, $CO\begin{matrix}N(CH_3)-CO\\ NH\quad -CO\end{matrix}$, und eine **Dimethylparabansäure**, $CO<\begin{matrix}N(CH_3)-CO\\ N(CH_3)-CO\end{matrix}$, das **„Cholestrophan"**, sind bekannt. Erstere entsteht z. B. aus Methylharnsäure durch Salpetersäure (Prismen). Letztere wird aus Theïn durch Salpetersäure, Chlorwasser etc., wie durch Behandeln des parabansauren Silbers mit Jodmethyl dargestellt. Blättchen; destillirt unzersetzt.

Methyluracyl, $CO<\begin{matrix}NH-C(CH_3)\\ NH-CO\end{matrix}>CH$, entsteht durch Einwirkung von Harnstoff auf Acetessigester unter successivem Austritt von Wasser und Alkohol (*Behrend*, A. **229**, 1).

Es bildet bei der Behandlung mit Salpetersäure durch Eintritt einer Nitrogruppe und Oxydation des Methyls zu Carboxyl die

Nitrouracylcarbonsäure, $CO<\begin{matrix}NH-C(CO_2H)\\ NH-CO\end{matrix}>C(NO_2)$; diese liefert durch Abspaltung des Carboxyls

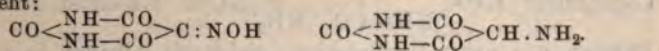
Nitrouracyl, $CO<\begin{matrix}NH-CH\\ NH-CO\end{matrix}>C(NO_2)$, welches durch Reduction in Amidouracyl und

Isobarbitursäure, $CO<\begin{matrix}NH-CH\\ NH-CO\end{matrix}>C.OH$, *Oxyuracyl*, übergeht. Die letztere wird durch Bromwasser zu

Isodialursäure, wohl $CO<\begin{matrix}NH-C(OH)\\ NH-CO\end{matrix}>C(OH)$, oxydirt, aus welcher dann durch Erhitzen mit Harnstoff und Schwefelsäure die Harnsäure synthetisch entsteht (s. d.).

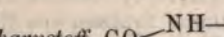
Barbitursäure, *Malonylharnstoff*. Synthese s. S. 289. Grosse, farblose Prismen ($+ 2H_2O$). Zweibasische Säure. Die ersetzbaren Wasserstoffatome sind jene der *Methylengruppe* CH_2, nicht der Imidgruppe, da der aus dem Silbersalz durch Jodmethyl darstellbare Dimethylmalonylharnstoff beim Kochen mit Alkalien nicht Malonsäure, sondern Dimethylmalonsäure, $(CH_3)_2{=}C(CO_2H)_2$, liefert.

Durch salpetrige Säure entsteht die Isonitrosoverbindung (**Violursäure**), welche bei der Reduction in Amidobarbitursäure (**Uramil**) übergeht:



Violursäure Uramil

Dialursäure, *Tartronylharnstoff*. Starke zweibasische Säure. Farblose Nadeln oder Prismen; werden an der Luft roth, durch Oxydation zu Alloxantin.

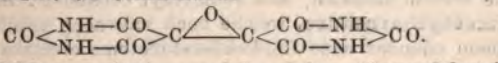
Alloxan, *Mesoxalylharnstoff*,  . Entsteht aus Harnsäure durch kalte Salpetersäure. Grosse, farblose, glänzende, rhombische Prismen ($+4H_2O$), in Wasser leicht löslich, stark sauer; färbt die Haut bald purpurroth; Ferrosulfat färbt die Lösung indigblau. Verbindet sich mit Natriumbisulfit. Geht leicht in Alloxantin über. Die zugehörige „Ur-säure", die **Alloxansäure,** aus Alloxan durch kaltes Alkali entstehend, ist eine strahlig-krystallinische, in Wasser leicht lösliche Masse.

Auch **Methyl-** und **Dimethylalloxan** sind bekannt; sie entstehen aus Methylharnsäure resp. Caffeïn durch Salpetersäure.

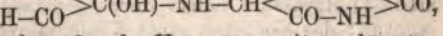
Das Diureïd **Alloxantin,** $C_8H_4N_4O_7$, steht nach seiner Zusammensetzung in der Mitte zwischen Tartronyl- und Mesoxalylharnstoff, durch deren Vereinigung es entsteht.

Man erhält es auch aus Alloxan durch Schwefelwasserstoff, oder direct aus Harnsäure durch Salpetersäure. Kleine, harte Prismen ($+3H_2O$), die sich an ammoniakhaltiger Luft roth, in Lösung durch Eisenchlorid und Ammoniak tief blau färben. Sein Tetramethylderivat,

Amalinsäure, $C_8(CH_3)_4N_4O_7$, entsteht aus Theïn durch Chlorwasser und bildet farblose Krystalle, die die Haut roth färben, und deren Lösung durch Alkali veilchenblau wird. Durch Oxydation dieser beiden Verbindungen entstehen zunächst Alloxan resp. dessen Dimethylderivat, dann Parabansäure resp. Dimethylparabansäure. Daher hat Alloxantin vielleicht die Constitution:



Durch Erhitzen mit Ammoniak wird es übergeführt in

Murexid, das saure Ammonsalz der **Purpursäure,** $C_8H_5N_5O_6$ ($+H_2O$), vielleicht  , welche besonders beim Eindampfen der Harnsäure mit verdünnter Salpetersäure und Uebergiessen des Rückstandes mit Ammoniak entsteht: „Murexidprobe" auf Harnsäure. Vierseitige Tafeln oder Prismen ($+H_2O$) von goldgrüner Farbe; löst sich in Wasser purpurroth, in Kalilauge blau. Fand früher als Farbstoff Verwendung.

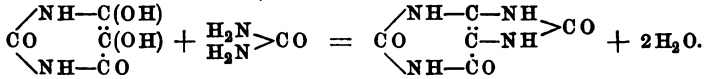
Das **Allantoin** ist ein Diureïd der Glyoxylsäure, von der Constitution $CO<\begin{matrix}NH-CH-NH\\ NH-CO\quad NH_2\end{matrix}>CO$. Es bildet glänzende Prismen von neutraler Reaction, giebt mit Alkalien Salze und ist aus den Componenten synthetisch darstellbar. Kommt vor: in der Allantoisflüssigkeit der Kühe, im Harn saugender Kälber etc.

Harnsäure, $C_5H_4N_4O_3$ (*Scheele* 1776). *Vorkommen* s. o.

Synthesen: 1) Durch Erhitzen von Glycocoll mit Harnstoff (*Horbaczewski*, B. **15**, 2678).

2) Durch Erhitzen der Isodialursäure mit Harnstoff und concentrirter Schwefelsäure (*R. Behrend* und *O. Roosen*, A. **251**, 235):

$$\begin{matrix}\diagup NH-C(OH)\\ CO\qquad \ddot{C}(OH)\\ \diagdown NH-\dot{C}O\end{matrix} + \begin{matrix}H_2N\\ H_2N\end{matrix}>CO = \begin{matrix}\diagup NH-C-NH\\ CO\qquad \ddot{C}-NH\\ \diagdown NH-\dot{C}O\end{matrix}>CO + 2H_2O.$$

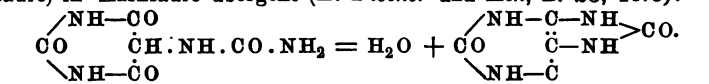


Isodialursäure Harnsäure

3) Durch Erhitzen von Cyanessigsäure mit Harnstoff (B. **24**, 3419).

4) Amidobarbitursäure (s. S. 290) giebt mit Kaliumcyanat (das dabei nach der Isocyanatformel reagirt) das Kaliumsalz der **Pseudoharnsäure** (*Baeyer*), welche durch Wasserentziehung (mittelst Oxalsäure) in Harnsäure übergeht (*E. Fischer* und *Ach*, B. **28**, 2473):

$$\begin{matrix}\diagup NH-CO\\ CO\qquad \dot{C}H.NH.CO.NH_2\\ \diagdown NH-\dot{C}O\end{matrix} = H_2O + \begin{matrix}\diagup NH-C-NH\\ CO\qquad \ddot{C}-NH\\ \diagdown NH-\dot{C}\end{matrix}>CO.$$



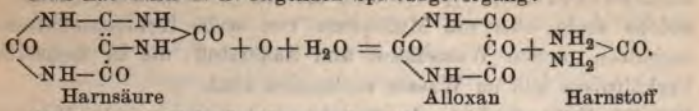
Pseudoharnsäure Harnsäure

Darstellung aus Guano oder aus Schlangenexcrementen. Die Harnsäure ist ein in Wasser fast unlösliches, in Alkohol und Aether unlösliches weisses Pulver; in kalter concentrirter Schwefelsäure löst sie sich ohne Zersetzung und wird daraus durch Wasser wieder gefällt. Murexidreaction s. o. Ist eine schwache zweibasische Säure; bildet meist primäre Salze, z. B. $C_5H_3KN_4O_3$, ein in Wasser sehr schwer lösliches Pulver.

Die beiden Bleisalze, mit Jodmethyl behandelt, liefern **Methyl-** und **Dimethylharnsäure,** welche noch schwache zweibasische Säuren sind (indem offenbar neue Imidwasserstoffatome ersetzbar werden).

Constitution. Ausser den Synthesen beweisen obige von *Medicus* aufgestellte Constitutionsformel noch Untersuchungen complicirter Natur (*E. Fischer*, A. **215**, 253), deren wichtigste Ergebnisse die folgenden sind: 1) Harnsäure liefert durch gemässigte Oxydation Harnstoff und Alloxan; das Vorliegen eines Kohlensäurederivates und einer Kohlenstoffkette C—C—C ist dadurch bewiesen; 2) Harnsäure enthält vier Imidgruppen (s. o. Dimethylharnsäure), da man nach Einführung von vier Methylgruppen nach einander alle vier Stickstoffatome als Methylamin abspalten kann; 3) Dimethylharnsäure giebt bei der Oxydation Methylalloxan und Methylharnstoff.

Man hat daher z. B. folgenden Spaltungsvorgang:



Harnsäure Alloxan Harnstoff

Xanthin, $C_5H_4N_4O_2$ (Const.: S. 289), entsteht aus Guanin durch salpetrige Säure. Weisse, amorphe Masse, zugleich Base und Säure; bildet z. B. die Bleiverbindung $C_5H_2PbN_4O_2$, welche durch Jodmethyl in Theobromin übergeht.

Hypoxanthin, Sarkin, $C_5H_4N_4O$. In Wasser schwer löslich, dem Xanthin sehr ähnlich. Const.: B. 26, 1914.

Theobromin, $C_7H_8N_4O_2$. Krystallinisches Pulver von bitterem Geschmack, in Wasser und Alkohol schwer löslich; bildet als Base und als Säure Salze. Das Silbersalz, $(C_7H_7AgN_4O_2)$, mit Jodmethyl behandelt, liefert Caffeïn (*Strecker*, *E. Fischer*).

Diuretin ist Theobromin-Natrium-salicylat. Therapeuticum.

Caffeïn, identisch mit *Theïn*, $C_8H_{10}N_4O_2(+H_2O)$. Const.: S. 289. Seideglänzende, lange Nadeln. In kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich. Sublimirbar. Geschmack schwach bitter. Die Salze werden durch Wasser leicht zerlegt. Synthese des Caffeïns aus Dimethylharnstoff und Malonsäure s. *E. Fischer* und *Ach*, B. 28, 3137.

Guanin, $C_5H_5N_5O$. Amorphes, weisses, in Wasser unlösliches, in Ammoniak lösliches Pulver. Zweiwerthige Base. Bildet auch mit Basen Salze. Mit Kaliumchlorat und Salzsäure oxydirt, liefert es Guanidin, Parabansäure und Kohlensäure. Ist ein Imid des Xanthins (enthält NH statt O), in welches es durch salpetrige Säure übergeht.

Adenin, $C_5H_5N_5$ (polymer Blausäure), ist eine aus den Pankreasdrüsen des Rindes, und aus den Theeblättern gewonnene, bei der Spaltung des Nucleïns entstehende Base (lange Nadeln), welche durch salpetrige Säure in Hypoxanthin übergeht und daher dessen Imid ist.

Carnin. In heissem Wasser ziemlich leicht lösliches Pulver.

XIV. Kohlenhydrate.

(Vgl. Tollens, Artikel „Zucker" in Ladenburg's Handwörterbuch.)

Die meisten natürlichen Kohlenhydrate sind schon lange bekannt. Der Rohrzucker wurde in der Runkelrübe 1747 von *Marggraf*, die Glucose im Honig von *Glauber* aufgefunden. Die Ueberführbarkeit von Stärke in Zucker (s. S. 307) hat *Kirchhoff* 1811 beobachtet.

Als Kohlenhydrate bezeichnete man früher insbesondere drei Gruppen in der Natur weit verbreiteter, mit einander nahe verwandter Substanzen, die des Traubenzuckers, $C_6H_{12}O_6$, die des

Rohrzuckers, $C_{12}H_{22}O_{11}$, und die der Cellulose $(C_6H_{10}O_5)_n$, welche sechs oder ein Multiplum von sechs Kohlenstoffatomen enthalten, neben Wasserstoff und Sauerstoff, die in demselben Verhältnisse wie im Wasser vorhanden sind.

Die Kohlenhydrate der Traubenzuckergruppe, die Hexosen, unterscheiden sich von den sechswerthigen Alkoholen $C_6H_{14}O_6$ (s. S. 211) durch einen Mindergehalt von zwei Wasserstoffatomen. Sie sind ihrer chemischen Natur nach Aldehydalkohole oder Ketonalkohole (s. f. S.).

Die Verbindungen der Rohrzucker- und Cellulosegruppe leiten sich von jenen der Traubenzuckergruppe durch Austritt von Wasser ab und sind Anhydride bezw. ätherartige Abkömmlinge derselben.

Der Begriff der Kohlenhydrate hat sich in neuerer Zeit wesentlich erweitert, indem einerseits zahlreiche Isomere des Traubenzuckers, Hexosen, aufgefunden und synthetisch dargestellt, und andererseits auch minder kohlenstoffreiche Aldehydalkohole bezw. Zuckerarten (zumal die in der Natur weit verbreiteten Pentosen, $C_5H_{10}O_5$; ferner Tetrose, $C_4H_8O_4$ [B. 25, 2549], Glycerose, $C_3H_6O_3$) und synthetisch dargestellte kohlenstoffreichere Zuckerarten: Heptosen, Octosen und Nonosen hinzugekommen sind, welche alle zwei Wasserstoffatome weniger als die entsprechenden mehrwerthigen Alkohole aufweisen.

Man könnte diese Verbindungen daher im Zusammenhang mit den Aldehyd- (und Keton-) alkoholen (S. 228), deren Anfangsglied Glycolaldehyd ist, abhandeln; jedoch wird wegen ihrer mannigfachen Eigenthümlichkeiten die gesonderte Besprechung vorgezogen.

Die Kohlenhydrate zeigen manche *charakteristischen Reactionen* (siehe die einzelnen Gruppen). Mit α-Naphtol (s. d.) und conc. Schwefelsäure geben sie z. B. eine tiefviolette Färbung (*Molisch*, B. 19, R. 746). Ueber die „Resorcinprobe" s. B. 27, 1359.

A. Pentosen.

Die Pentosen sind u. a. dadurch charakterisirt, dass sie bei längerem Kochen mit verdünnter Salzsäure unter Wasserabspaltung Furol (oder Methylfurol) liefern, was eine quant. Bestimmung der Pentosen ermöglicht (B. 24, 3577). Die Arabinose giebt Furol selbst, die homologe Rhamnose Methylfurol. Beim Erwärmen mit Salzsäure und Phloroglucin entstehen kirschrothe Färbungen (B. 29, 1202). Sie sind nicht gährungsfähig und geben

mit Phenylhydrazin charakteristische Verbindungen (s. Hexosen). Vollständig synthetisch ist von Pentosen bisher nur d-Arabinose aus d-Glucose durch Abbau erhalten worden (s. u.).

1. **l-Arabinose,** $C_5H_{10}O_5$, gleich $CH_2(OH)-[CH(OH)]_3-CHO$, entsteht durch Kochen von arabischem Gummi, Kirschgummi oder Rübenschnitzeln mit verdünnter Schwefelsäure. Prismen. Rechtsdrehend (trotzdem als l-Modification bezeichnet wegen ihrer genetischen Beziehungen zu l-Glucose, s. S. 228, 296). Addirt Blausäure und liefert so die Nitrile zweier stereoisomeren Oxysäuren, welche sich von der normalen Capronsäure ableiten, nämlich der l-Mannonsäure (*Kiliani*, B. **20**, 339, 1233) und der l-Gluconsäure (*E. Fischer*). — Zugehöriger Alkohol: Arabit.

d-Arabinose, der optische Antipode der l-Modification, Prismen, wurde durch Abbau aus d-Glucose erhalten (s. S. 299 unter 12). — Beide optisch activen Verbindungen vereinigen sich zu **i-Arabinose.**

2. **Xylose,** *Holzzucker*, $C_5H_{10}O_5$, entsteht aus Holzgummi (s. d.), Stroh und Jute durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und ist der Arabinose sehr ähnlich. Constit.: B. **24**, 537. — Zugehöriger Alkohol: Xylit.

3. **Ribose,** $C_5H_{10}O_5$, stereoisomer mit Arabinose (B. **24**, 4214). Liefert bei der Reduction den fünfwerthigen Alkohol Adonit.

4. **Lyxose,** Syrup; Synthese aus Xylose: B. **29**, 584.

Homologe: **Rhamnose,** *Isodulcit*, $C_6H_{12}O_5$, gleich $C_5H_9O_5(CH_3)$. Wird aus mehreren Glucosiden, z. B. Quercitrin (s. d.) oder Xanthorhamnin (gelbe Nadeln, enthalten in den Gelbbeeren, Rhamnus infectoria etc.) durch verdünnte Schwefelsäure erhalten. Farblose Krystalle ($+ H_2O$), Sm.-P. 93°. — Gleichfalls Methylpentosen sind: **Fucose,** aus Seetang, und **Chinovose,** vgl. B. **27**, 3202.

B. Gruppe des Traubenzuckers, $C_6H_{12}O_6$.

(Hexosen oder Glucosen.)

Die Hexosen sind süss schmeckende, meist krystallisirende, in Wasser sehr leicht, in absolutem Alkohol schwer, in Aether nicht lösliche Verbindungen. Sie besitzen den Charakter fünfwerthiger Aldehyd- oder Ketonalkohole, und sind dem Mannit etc. sehr ähnlich, von diesem aber u. a. unterschieden durch ihre stark reducirenden Eigenschaften und ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin, verschiedene auch durch ihre Vergährbarkeit mittelst Sprosshefe. Sie existiren wie die Weinsäure in mehreren optisch isomeren Modificationen, deren eine die Polarisationsebene des Lichtes rechts, und deren andere sie links dreht, während die dritte inactiv ist und durch racemische Vereinigung der beiden

activen Modificationen (s. Traubensäure S. 254) entsteht. So unterscheidet man d-, l- und i- (d. i. dextrogyre, lävogyre und inactive) Mannose, und bezeichnet die genetisch damit zusammenhängenden Glucosen, Fructosen etc. gleichfalls als solche der d-, l- und i-Reihe (ohne Rücksicht auf ihr wirkliches Drehungsvermögen).

Bildung. Die Hexosen entstehen innerhalb wie ausserhalb der Pflanze aus den Kohlenhydraten der Rohrzucker- und Stärkegruppe durch Wasseraufnahme, welche durch Einwirkung von Enzymen bewirkt und auch durch Kochen mit sehr verdünnten Säuren (Salzsäure) herbeigeführt wird (s. S. 303 und 306).

Synthesen: 1. Aus Glycerin resp. Acroleïnbromid (S. 147) oder aus rohem Glycerinaldehyd („Glycerose") durch Barytwasser haben *E. Fischer* und *Tafel* zwei Zuckerarten, darunter α-Acrose, identisch mit i-Fructose, erhalten.

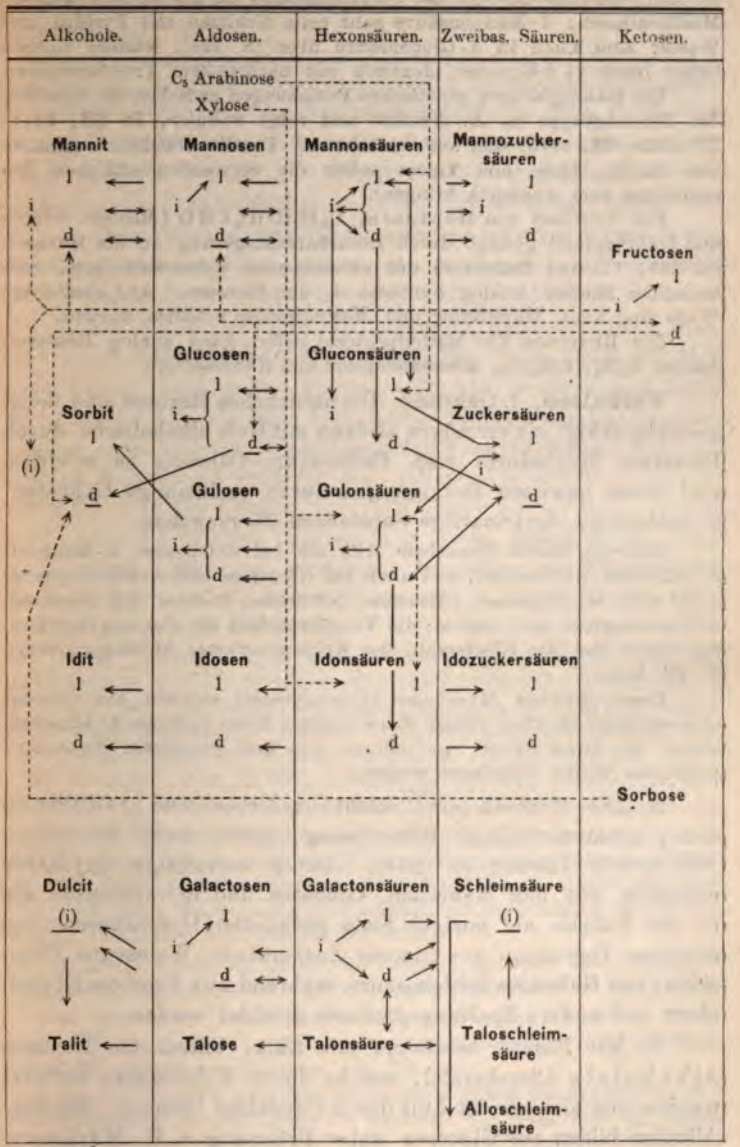
2. Aus Formaldehyd durch Einwirkung von Kalkmilch gewann *O. Loew* die „*Formose*", ein Gemenge, welches α-Acrose enthält. Schon früher hatte *Butlerow* auf demselben Wege aus Trioxymethylen (S. 144) das sogen. *Methylenitan*, ein ähnliches Product, dargestellt.

3. Aus Hexiten (sechswerthigen Alkoholen), $C_6H_{14}O_6$, entstehen durch vorsichtige Oxydation Hexosen (S. 211).

4. Die sechswerthigen, einbasischen Hexonsäuren, $C_5H_6(OH)_5 . CO_2H$, liefern bei der Reduction mit Natriumamalgam Hexosen (S. 227). Die Hexonsäuren selbst sind durch Reduction der zweibasischen Zucker- und Schleimsäuren (S. 255) oder durch Blausäureanlagerung an die Pentosen (s. Arabinose S. 294 und S. 299, 11) zugänglich.

5. Aus anderen Hexosen: a) direct. Durch intramoleculare Umlagerung unter dem Einfluss von schwachem Alkali, Natriumacetat, Ammoniak gehen Glucose, Fructose und Mannose theilweise in einander über (Gleichgewichtszustand). Die Reaction beruht wahrscheinlich auf intermediärer Abspaltung von Wasser unter Bildung eines äthylenoxydartigen Anhydrids und Wiederanlagerung in anderer Weise. Fructose scheint dabei als Zwischenproduct der Umwandlungen von Glucose in Mannose und umgekehrt aufzutreten (*Lobry de Bruyn*, B. **28**, 3078). b) indirect. Aus Derivaten der Hexosen lassen sich häufig von den Ausgangsproducten verschiedene Zucker regeneriren; z. B. liefert Traubenzucker Phenylglucosazon, welches über das Isoglucosamin in Fruchtzucker übergeführt werden kann (S. 301). c) aus inactiven Hexosen ist mittelst Bierhefe meistens die eine nicht gährungsfähige, optisch active Modification zu isoliren (S. 298, 1).

Die *vollständige Synthese des Traubenzuckers* ist zuerst *E. Fischer* wie folgt gelungen: aus Glycerin entsteht (nach 2) i-Fructose, welche durch Natriumamalgam zu i-Mannit (S. 211) reducirt wird; dieses giebt bei der Oxydation i-Mannose (nach 3) und weiter i-Mannonsäure


Alkohole.
Aldosen.
Hexonsäuren.
Zweibas. Säuren.
Ketosen.
C5 Arabinose
Xylose
Mannit
Mannosen
Mannonsäuren
Mannozucker-säuren
Fructosen
Glucosen
Gluconsäuren
Sorbit
Zuckersäuren
Gulosen
Gulonsäuren
Idit
Idosen
Idonsäuren
Idozuckersäuren
Sorbose
Dulcit
Galactosen
Galactonsäuren
Schleimsäure
Talit
Talose
Talonsäure
Taloschleim-säure
Alloschleim-säure

(S. 227), spaltbar mittelst des Strychninsalzes in die optisch activen Modificationen; d-Mannonsäure geht beim Erhitzen mit Pyridin und Wasser zum Theil in d-Gluconsäure über (S. 228); letztere endlich liefert (nach 4) d-Glucose, identisch mit natürlichem Traubenzucker.

Die mannigfaltigen genetischen Beziehungen zwischen den Gliedern der Hexosegruppe (s. *E. Fischer* und seine Schüler, B. **23**, 2114; **27**, 3189; **28**, 1975) sind aus vorstehender Tabelle ersichtlich (Namen wie Gulose, Idose und Talose sollen die verwandtschaftlichen Beziehungen zum Ausdruck bringen).

Die Synthese von Heptosen, $C_6H_7(OH)_6CHO$ (*Manno-*, *Gluco-* und *Galaheptose*) gelingt durch Blausäureanlagerung an die Hexosen (S. 299, 11) und Reduction der entstehenden siebenwerthigen, einbasischen Säuren, analog Synthese 4. der Hexosen. Auf ähnlichem Wege sind auch *Mannoctose* und *Mannononose* erhalten worden.

Die Rhamnose (= Methylpentose) liefert ganz analog *Rhamnohexose*, $C_6H_{11}(CH_3)O_6$, *Rhamnoheptose* und *Rhamnoctose*.

Verhalten. 1. Gährung. Die natürlichen Hexosen sind meist gährungsfähig; sie vermögen alsdann mit Hefe alkoholische, durch Bacterien Milchsäure- resp. Buttersäure-Gährung zu erleiden, und unter gewissen Bedingungen durch „schleimige Gährung" in schleimige, dextrinartige Substanzen überzugehen.

Gährung durch Sprosshefe tritt ein bei d-Glucose, d-Mannose, d-Galactose, d-Fructose, und auch bei Glycerose und d-Mannononose, nicht aber bei l-Glucose, l-Mannose, l-Fructose, Sorbose, den Pentosen, d-Mannoheptose und -octose; die Vergährbarkeit ist also von der Configuration und der Gliederzahl der Kohlenstoffkette abhängig, vergl. B. **28**, 3228.

Durch gewisse Mycelpilze (Citromycetes) entsteht aus Glucose Citronensäure (S. 258). (Diese Säure enthält keine normale Kohlenstoffkette; sie kann daher nur indirect aus erst gebildeten Spaltungsproducten wieder aufgebaut werden.)

2. Die Hexosen sind leicht oxydirbar und reduciren daher ammoniakalische Silberlösung, sowie beim Erwärmen *Fehling*'sche Lösung (S. 254). Durch vorsichtige Oxydation entstehen aus den Mannosen, Glucosen und der Galactose die in der Tabelle auf voriger Seite genannten Hexonsäuren, bei stärkerer Oxydation aus Glucose Zuckersäure, Weinsäure, Oxalsäure; aus Galactose Schleimsäure, während aus Fructose Glycolsäure und andere Spaltungsproducte gebildet werden.

3. Mit Basen, besonders mit Kalk, bilden die Hexosen Alkoholate (*Saccharate*), welche durch Kohlensäure zersetzt werden und sich an der Luft durch Oxydation bräunen. Stärkere Alkalien bilden aus Glucosen unter Bräunung z. B. Milchsäure,

Kochen mit Kalkmilch führt Glucose und Fructose in Saccharin (S. 227) über.

Schwache Alkaliwirkung veranlasst intramoleculare Umlagerungen (s. S. 296, 5 a). Methylalkoholisches Ammoniak liefert Ammoniakderivate der Glucosen, *Osamine*, z. B. **Glucosamin**, $C_6H_{11}O_5 . NH_2$, B. **28**, 3082.

4. Fruchtzucker wird durch Natriumamalgam in ein Gemisch von d-Mannit und Sorbit verwandelt ($C_6H_{12}O_6 + 2H = C_6H_{14}O_6$), Traubenzucker in Sorbit, Galactose in Dulcit.

5. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink oder Natriumacetat werden die Hexosen in *Pentacetylester* verwandelt; sie sind daher fünfwerthige Alkohole.

6. Mit Phenylhydrazin entstehen zunächst unter Austritt eines Molecüls Wasser Verbindungen, $C_6H_{12}O_5(N_2HC_6H_5)$, welche den Charakter der *Hydrazone* (S. 143) besitzen und durch ihre Bildung den Aldehyd- resp. Ketoncharakter der Hexosen bekunden. Bei weiterer Einwirkung des Phenylhydrazins tritt ein zweites Molecül des letzteren ein, indem Wasserstoff (2 Atome) eliminirt, also die Gruppe $=H.OH$ gegen $=N_2HC_6H_5$ ersetzt wird, und so entstehen *Osazone* (s. S. 230), gelb gefärbte, krystallisirende, für die einzelnen Glucosen charakteristische Verbindungen, z. B. Phenylglucosazon, $C_6H_{10}O_4(N_2HC_6H_5)_2$, $= C_{18}H_{22}N_4O_4$ (B. **20**, 2566).

Auch p-Bromphenylhydrazin liefert häufig charakteristische Hydrazone. — Durch Reduction der Osazone entstehen *Osamine* (S. 298, 3), z. B. aus Phenylglucosazon das Isoglucosamin, $C_6H_{11}O_5(NH_2)$, welche durch salpetrige Säure in Glucosen übergehen können. Vgl. B. **27**, 138.

Durch concentrirte Salzsäure entstehen aus den Osazonen *Osone*, z. B. Glucoson, $C_6H_{10}O_4(O)_2 = C_6H_{10}O_6$ (B. **22**, 87), welche mit Zinkstaub und Essigsäure oder mit Benzaldehyd die Glucosen regeneriren.

7. Kochen mit verdünnter Schwefelsäure führt die Hexosen (zumal Lävulose) wie die übrigen Kohlenhydrate in Lävulinsäure über (v. Ann. **243**); daneben entstehen Huminsubstanzen. Unter dem Einfluss verdünnter Säuren kann aber auch eine Anhydrisirung zu dextrinartigen Substanzen eintreten (B. **23**, 2084).

8. Beim Erhitzen geben die Hexosen zunächst anhydridartige, dann caramelartige (S. 305) Verbindungen, schliesslich verkohlen sie.

9. Alkohole und Salzsäuregas führen die Zucker in ätherartige *Glucoside* über (s. d.); auch analoge Ketonderivate existiren. Ueber *Mercaptale* der Glucosen s. B. **29**, 547.

10. Mit Fuchsin und schwefliger Säure geben die Aldosen (s. f. S.) Aldehydreaction (S. 144), nicht die Ketosen. Vgl. Bull. Soc. Ch. (1894) XI, 692.

11. Mit Cyanwasserstoff vereinigen sich die Hexosen zu *Cyanhydrinen*, $C_6H_{12}O_5<^{OH}_{CN}$, welche zu Säuren, $C_6H_{12}O_5<^{OH}_{CO_2H}$, verseift werden können (vgl. S. 215, 3). Diese Säuren ermöglichen einerseits die Synthese kohlenstoffreicherer Zuckerarten (s. S. 297), andererseits, da sie eine normale Kohlenstoffkette (s. S. 43) besitzen, einen Rückschluss auf die Constitution der Hexosen (*Kiliani*, B. **18**, 3066; **19**, 767).

12. Mit Hydroxylamin liefern die Hexosen Oxime, die einen *Abbau des Hexosemolecüles* gestatten. d-Glucosoxim (aus Traubenzucker) lässt sich mittelst Essigsäureanhydrid in das zugehörige Nitril überführen (s. Aldoxime, S. 147), welches leicht Cyanwasserstoff abspaltet (Umkehrung der obigen Reaction 11); es entsteht dabei ein Aldehydalkohol von fünf Kohlenstoffatomen, eine Pentose, und zwar d-Arabinose (s. d., *Wohl*, B. **26**, 730).

Constitution. Die Hexosen enthalten eine unverzweigte Kohlenstoffkette, da sie in normale Hexyl- bezw. Heptylsäure (nach 11) oder davon sich ableitende Lactone überführbar sind. Ihr Verhalten gegen Phenylhydrazin erweist ihre Aldehyd- oder Ketonnatur (erstere für Glucose bereits 1880 von *Zincke* vermuthet), dasjenige gegen Essigsäureanhydrid ihren Alkoholcharakter. Da sie durch Reduction sechswerthige Alkohole liefern, so enthalten sie die 5 Hydroxyle an 5 verschiedene Kohlenstoffatome gebunden. Die Bildung der Mannosen, Glucosen, Galactosen, Talosen, Idosen und Gulosen aus correspondirenden Hexonsäuren kennzeichnet sie als die *Aldehyde* dieser Säuren, sie haben daher die Constitution:

$$\underset{(\delta)}{CH_2(OH)}-\underset{(\gamma)}{CH(OH)}-\underset{(\beta)}{CH(OH)}-\underset{(\alpha)}{CH(OH)}-\underset{(\omega)}{CH(OH)}-CHO$$

und werden als **Aldosen** zusammengefasst.

Die gemeinsame Ableitung der Mannosen und Glucosen von der Arabinose (siehe Mannon- und Gluconsäure) zeigt, dass ihre Stereoisomerie auf der Asymmetrie des (zweiten) mit (α) bezeichneten Kohlenstoffatoms beruht. Es folgt dies u. a. auch aus der Identität der Osazone der Mannosen und Glucosen. Sie gehören indess zu den sich nicht vereinigenden Stereoisomeren (s. S. 228). In ähnlicher Weise sind die Galactosen und Talosen verwandt, da sie gleiche Osazone geben. Die Stereoisomerie von Glucose und Idose beruht auf der Asymmetrie des δ-Kohlenstoffatoms, von Gulose und Idose auf der Asymmetrie des α-Kohlenstoffs.

Den Fructosen hingegen entsprechen keine Mannon- oder Gluconsäuren, sie sind keine Aldehyd-, sondern *Ketonalkohole*, werden als **Ketosen** bezeichnet und erhalten die Formel:

$$CH_2(OH)-[CH(OH)]_3-CO-CH_2(OH).$$

Dass sie wie erstere Verbindungen reducirend wirken, entspricht dem allgemeinen Charakter der Ketonalkohole.

Entsprechend obigen Formeln sind die Hydrazone der beiden Körperclassen verschieden, die Osazone hingegen identisch, gleich:

$$CH_2(OH)—[CH(OH)]_3—C(=N_2HC_6H_5)—CH(=N_2HC_6H_5)$$

Die Atomgruppe $CH_2(OH)—[CH(OH)]_3—$ ist daher in den Mannosen, Glucosen und Fructosen gleich, nur bedingt sie je nach dem stereochemischen Bau die Zugehörigkeit zur d-, l- und i-Classe.

Vgl. auch *Skraup*, M. f. Ch. **10**, 401; *Königs*, *Erwig*, B. **22**, 2207.

Vielfach werden die Hexosen auch als äthylenoxydartige, innere Anhydride von Aldehyd- oder Ketonhydraten, entweder als δ-Anhydride (*Tollens*; B. **26**, 2403; **27**, 354) oder als α-Anhydride (B. **28**, 3080; vgl. S. 296, 5a) betrachtet.

Weiteres ü. d. Configuration der bekannten Hexosen (dieselbe ist nur für Sorbinose noch nicht festgestellt) s. *E. Fischer*, B. **24**, 2683; **27**, 3211; vgl. a. zur Bezeichnung der Configuration, Chem.-Ztg. **1895**, 1682. Im Ganzen lässt die Theorie ohne die optisch inactiven 16 stereoisomere Aldosen voraussehen, von welchen bis jetzt 11 (darunter 5 optische Paare) bekannt sind.

---

1. **d-Glucose**, *Traubenzucker*, *Dextrose*, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$. *Vorkommen:* Im Saft der meisten süssen Früchte, neben d-Fructose; im Harn, zumal bei Diabetes u. s. f.

Vollständige Synthese s. S. 296. *Bildung* aus anderen Kohlenhydraten s. S. 296 und 303. Der aus Stärke erhaltene Zucker (Stärkezucker) enthält ausser Traubenzucker Dextrin und unvergährbare Substanzen. — Körnige, aus sechsseitigen Blättchen bestehende Masse vom Schmelzpunkt 86°; krystallisirt aus Methylalkohol wasserfrei in feinen Prismen vom Schmelzpunkt 146°. Rechtsdrehend.

Eine frisch bereitete Lösung lenkt die Polarisationsebene fast doppelt so stark ab, als eine aufbewahrte oder zum Kochen erhitzte, welche Erscheinung man „Bi- oder Multirotation“ nennt. Erklärungsversuche s. A. **272**, 170; B. **26**, 1799; **28**, 3081. — Bestimmung des Traubenzuckers mittelst *Fehling*'scher Lösung s. z. B. J. pr. Ch. (2) **21**, 254; vgl. a. B. **23**, 3003.

d-Glucose-phenylhydrazon, $C_{12}H_{18}N_2O_5$, bildet feine Krystalle vom Schmelzpunkt 115°. Eine andere Modification hat den Sm.-P. 144°.

d-Phenylglucosazon bildet schwer lösliche Nadeln (B. **17**, 579) vom Schmelzpunkt 204°, giebt mit nascirendem Wasserstoff Isoglucosamin; dies mit salpetriger Säure d-Fructose.

Das Drehungsvermögen der Hydrazone und Osazone kann ein demjenigen der Muttersubstanz entgegengesetztes sein. Es ist ein wichtiges Charakteristicum zur Erkennung der letzteren.

d-Glucosoxim, $C_6H_{12}O_5 : NOH$, Sm.-P. 137,5°.

d-Pentacetylglucose, $C_6H_7O(OC_2H_3O)_5$, Schmelzpunkt 111°.

d-Glucoson, $CH_2(OH)—[CH(OH)]_3—CO—CHO$ (s. S. 299), bildet einen Syrup, der mit Bierhefe nicht gährt und mit Phenylhydrazin sofort das Osazon giebt.

l-Glucose. Höchst ähnlich der d-Glucose. Dreht so stark links als diese rechts.

i-Glucose. Aus i-Gluconsäure. Farbloser Syrup. Das Osazon, i-Glucosazon, schmilzt bei 217° und ist, abgesehen vom Drehungsvermögen, den d- und l-Osazonen täuschend ähnlich.

2. **d-Mannose**, $C_6H_{12}O_6$, stereoisomer mit d-Glucose, entsteht neben d-Fructose durch vorsichtige Oxydation des Mannits; ferner durch Kochen von Reserve-Cellulose der Samen der Steinnuss etc. mit verdünnter Salzsäure, und durch Reduction der Mannonsäure mit Natriumamalgam. Farblose, amorphe Masse, in Wasser sehr leicht löslich. Dreht schwächer rechts wie d-Glucose und giebt das gleiche Osazon. Mit Natriumamalgam geht sie leicht in d-Mannit über. Hydrazon (Sm.-P. 195°): in Wasser schwer löslich.

i-Mannose. Farbloser Syrup. Das Hydrazon ist optisch inactiv. Das Osazon ist identisch mit i-Phenylglucosazon.

3. **Gulosen.** Farblose Syrupe, durch Hefe nicht vergährbar. Osazone verschieden von den Glucosazonen.

4. **d-Galactose**, $C_6H_{12}O_6$, entsteht neben d-Glucose aus Milchzucker durch verdünnte Säure. Findet sich im Cerebrin des Gehirnes. Feine Nadeln, Schmelzpunkt 163°. Bildet eine Pentacetylverbindung vom Schmelzpunkt 142° (vgl. hierzu B. 22, 2207). Rechtsdrehend. Giebt bei der Oxydation Schleimsäure.

5. **Talose.** Syrup. Phenylhydrazon in Wasser sehr leicht löslich (Unterschied von Galactose).

6. **Idosen**, Syrupe, durch Sprosshefe nicht vergährbar.

7. **d-Fructose**, *Fruchtzucker*, *Lävulose*, $C_6H_{12}O_6$, ist fast stets neben d-Glucose im Saft der süssen Früchte, ferner neben letzterer im Honig enthalten. Entsteht neben d-Glucose bei der Inversion (s. f. S.) des Rohrzuckers, und neben d-Mannose bei vorsichtiger Oxydation von d-Mannit; ferner aus d-Phenylglucosazon und somit indirect aus d-Glucose, nach S. 301. Leicht darstellbar durch Erhitzen von Inulin mit sehr verdünnter Säure (B. 23, 2084). Krystallisirt schwierig, in harten, wasserfreien, rhombischen Krystallen vom Schmelzpunkt 95°. Linksdrehend (aber genetisch zur d-Reihe gehörig!). Ihr Drehungsvermögen ist fast doppelt so gross wie dasjenige der l-Glucose.

l-Fructose ist die zum gew. Fruchtzucker gehörige l-Modification, welche demselben optisch entgegengesetzt und daher rechtsdrehend ist.

i-Fructose, *α-Acrose*, $C_6H_{12}O_6$. Entsteht neben *β*-Acrose synthetisch nach S. 296 aus Glycerinaldehyd und aus Formaldehyd. Syrupförmig. Aus ihrem Osazon, *α*-**Acrosazon**, identisch mit i-Glucosazon (S. 301), wird sie durch Ueberführung mittelst Salzsäure in das Oson und Reduction des letzteren zurückerhalten.

8. **Sorbose**, *Sorbin*, $C_6H_{12}O_6$. Aus Vogelbeersaft. Krystalle. Gehört zu den Ketosen, da sie oxydirt keine Hexonsäure, sondern Trioxyglutarsäure liefert; giebt bei der Reduction d-Sorbit.

Isomer ist der zu den Benzolderivaten gehörige Inosit (s. d.).

Ueber kohlenstoffreichere Zucker s. *E. Fischer*, A. **270**, 272, **288**, 139; B. **28**, 3192.

C. Gruppe des Rohrzuckers, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

In die Gruppe des Rohrzuckers gehören alle die Verbindungen $C_{12}H_{22}O_{11}$, welche durch Einwirkung verdünnter Säuren (s. u.) in Glucosen, $C_6H_{12}O_6$, verwandelt werden. Auch die Raffinose, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5\,H_2O$, wird hierhin gerechnet.

Die Verbindungen der Rohrzuckergruppe krystallisiren leichter und sind beständiger als die Hexosen. Sie schmecken meist süss und besitzen ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie jene. Sie sind optisch activ. Gähren mit Ausnahme der Maltose nicht direct, sondern erst nach erfolgter Spaltung (s. u.). Milch- und Malzzucker reduciren *Fehling*'sche Lösung; Rohrzucker nicht.

Sie werden durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren oder bei Einwirkung von Enzymen (Diastase, lösliches Hefeferment, s. S. 307) unter Wasseraufnahme in Hexosen gespalten:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6.$$

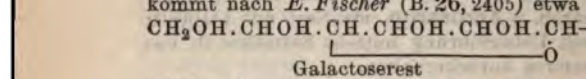
So spaltet sich der Rohrzucker in gleiche Molecüle d-Glucose und d-Fructose; analog zerfällt der Milchzucker in d-Glucose und Galactose, die Maltose in zwei Molecüle d-Glucose.

Wegen dieses Zerfalls heissen die Zucker dieser Gruppe auch „*-Biosen*“, z. B. „Lactobiose“ = Milchzucker. Dem entsprechend ist die Raffinose eine „*-Triose*“, Melitriose. Die Spaltung unter Wasseraufnahme heisst *Hydrolyse*, oder, speciell beim Rohrzucker, *Inversion*, und das aus letzterem erhaltene linksdrehende Gemenge Invertzucker, weil die ursprüngliche (+) Wirkung auf das polarisirte Licht sich umgekehrt hat.

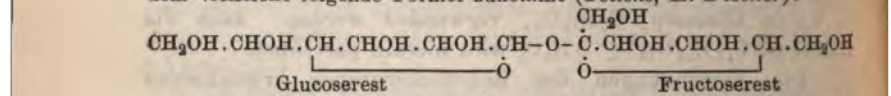
Constitution. Die Verbindungen der Rohrzuckergruppe sind daher ätherartige Anhydride der Hexosen, analog den

Glucosiden (s. d.) constituirt; also Rohrzucker = d-Glucose-d-Fructoseanhydrid; Malzzucker = d-Glucoseanhydrid etc.

Maltose und Lactose sind wahrscheinlich stereoisomer. Letzterer kommt nach *E. Fischer* (B. 26, 2405) etwa die Constitutionsformel zu:



welche eine Aldehydgruppe und zwei ätherartige Bindungen enthält. Dem entspricht die Reductionsfähigkeit der beiden Zucker, ihre Fähigkeit zur Hydrazonbildung, zur Blausäureanlagerung, ihre Veränderlichkeit durch Alkali und ihre Oxydirbarkeit zu um ein Sauerstoffatom reicheren Säuren (s. u.). Man kann sie hiernach als „*Aldehydzucker*" bezeichnen. Geht hingegen die Aldehyd- oder Ketongruppe der Hexosen bei der Bildung der complicirteren Anhydride (der vorliegenden, wie der Cellulosegruppe) verloren, indem sie dazu mit verwendet wird, so entstehen „*Anhydridzucker*", welche nicht reduciren, kein Hydrazon bilden und gegen Alkali beständiger sind, so z. B. der Rohrzucker, dem vielleicht folgende Formel zukommt (*Tollens, E. Fischer*):



Synthetisch, aus Hexosen durch Wasserabspaltung, erhalten ist bisher nur die Isomaltose (s. d.).

Verhalten. 1. Spaltung durch Mineralsäuren, „Hydrolyse", und Esterbildung: s. v. S.

2. Mit Basen entstehen Saccharate, s. Rohrzucker.

Durch stärkere Einwirkung von Kalk entsteht aus Lactose und Maltose Isosaccharin.

3. Gährung. Maltose ist direct durch Hefe vergährbar; Milchzucker nur durch bestimmte Hefearten; Rohrzucker nicht, wohl aber nach erfolgter Inversion (welche schon durch das lösliche Hefeenzym bewirkt wird). Milchzucker erleidet durch Bacterien leicht Milchsäuregährung.

4. Durch Oxydation gehen Maltose und Lactose zunächst in um ein Sauerstoffatom reichere Säuren über, die Maltobionsäure und Lactobionsäure, $C_{12}H_{22}O_{12}$, welche bei der Hydrolyse zerfallen in d-Glucose und d-Gluconsäure, bezw. Galactose und d-Gluconsäure. Bei stärkerer Oxydation entstehen dieselben Producte, wie aus den zu Grunde liegenden Glucosen.

5. Rohrzucker reducirt *Fehling*'sche Lösung erst nach der Inversion, Maltose und Milchzucker reduciren sie hingegen direct beim Kochen; desgl. auch ammoniakalische Silberlösung.

6. Mit Phenylhydrazin geben Maltose und Lactose Hydrazone und Osazone, z. B. Phenyllactosazon (B. 17, 580); Rohrzucker reagirt *nicht resp.* nur bei eintretender Hydrolyse.

Rohrzucker, *Saccharose*, *Saccharobiose*, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Vorkommen: In der Runkelrübe (Beta), im Zuckerrohr (Saccharum), in der Zuckerhirse (Sorghum) und vielen anderen Pflanzen, zumal in deren Stamm oder Samen.

Darstellung: Aus Zuckerrohr durch Auspressen und Eindampfen des Saftes bis zur Krystallisation. Aus Runkelrüben durch systematisches Auslaugen der Schnitzel (z. B. mittelst des „Diffusionsverfahrens"), Behandlung des Rohsaftes mit Kalk („Scheiden"), Ausfällen des überschüssigen Kalks durch Kohlensäure („Saturiren"), Filtriren durch Thierkohle und Eindampfen im Vacuum zur Krystallisation. Aus der zuletzt hinterbleibenden, unkrystallisirbaren, zähflüssigen Mutterlauge, der „*Melasse*", wird der Zucker noch gewonnen durch Darstellung der Verbindungen mit Aetzstrontian und Zerlegen derselben mit Kohlensäure („Melasseentzuckerung"), oder durch das „Osmoseverfahren".

Der Rohrzucker bildet grosse, monokline Prismen (Candiszucker), welche in $^1/_3$ ihres Gewichts Wasser löslich sind. Schmilzt bei 160°; bleibt nach dem Erstarren einige Zeit amorph (Gerstenzucker). Bei stärkerem Erhitzen bräunt er sich unter Bildung von *Caramel* (Zuckercouleur) und schliesslicher Verkohlung. — Leicht invertirbar (S. 303). Bräunt sich nicht beim Erhitzen mit Kalilauge. Liefert mit Kalk wie mit Strontian Saccharate, z. B. $C_{12}H_{22}O_{11} + CaO + 2H_2O$; $C_{12}H_{22}O_{11} + 2CaO$; $C_{12}H_{22}O_{11} + 3CaO$. Concentrirte Schwefelsäure wirkt verkohlend (Unterschied von d-Glucose).

Aus dem specifischen Rotationsvermögen ($[\alpha]_D^{20^0} = +66{,}5^0$) lässt sich nach der S. 38 gegebenen Formel durch Messung des Ablenkungswinkels α einer Zuckerlösung von unbekanntem Gehalt (p) der letztere berechnen: Saccharimetrie.

Milchzucker, *Lactose*, *Lactobiose*, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Findet sich in der Milch, aber nur selten im Pflanzenreich. Darstellung durch Eindampfen der süssen Molken. Harte, rhombische Prismen, nur wenig süss schmeckend, und in Wasser weniger löslich als Rohrzucker. Geht bei 180° in „Lactocaramel" über. Zeigt Multirotation (s. S. 301). Reductionsfähigkeit etc. s. v. S.

Maltose, *Malzzucker*, *Maltobiose*, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Entsteht aus der Stärke (S. 307) durch Diastase beim Keimen des Getreides (Malzbereitung). Harte, weisse Krystallmasse, dem Traubenzucker sehr ähnlich.

Das Reductionsvermögen gegen *Fehling*'sche Lösung beträgt nur $^2/_3$ von dem der d-Glucose. Stark rechtsdrehend.

Isomaltose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, wurde synthetisch aus Glucose durch concentrirte Salzsäure gewonnen (*E. Fischer*, B. **28**, 3024). Die gleiche Substanz scheint aus Stärke mittelst Diastase zu entstehen und sich daher auch im Bierextract vorzufinden (B. **26**, 2538). Nicht vergährbar.

Raffinose, *Melitriose*, $C_{18}H_{32}O_{16} + 5\,H_2O$. Findet sich in den Runkelrüben, daher in der Melasse; in der Eucalyptus-Manna, in Baumwollsamenkuchen etc. Hochpolarisirende (+) Zuckerart. Dem Rohrzucker sehr ähnlich, aber geschmacklos. Reducirt *Fehling*'sche Lösung nicht. Giebt durch Inversion zuerst d-Fructose und „Melibiose", welche dann weiter zerfällt zu Galactose und d-Glucose. Constitution: B. **22**, 3118. (Vgl. übrigens A. **232**, 169.)

D. Cellulosegruppe.

Die Molecularformel der Glieder dieser Reihe dürfte ein Vielfaches der einfachen Analysenformel $C_6H_{10}O_5$ (bezw. $C_5H_8O_4$?) sein. Sie sind meist amorph und geschmacklos, in Alkohol und Aether unlöslich, in kaltem Wasser theils löslich, theils unlöslich; Cellulose ist unlöslich, auch Pflanzenschleim (quillt nur auf); Stärke bildet mit heissem Wasser Kleister. Kochen mit verdünnten Säuren oder Einwirkung von Enzymen spaltet in Hexosen (resp. auch Maltose), wobei Wasser aufgenommen wird: $C_6H_{10}O_5 + H_2O = C_6H_{12}O_6$ (s. Stärke). Bei dieser Spaltung wird auch häufig das Auftreten von Pentosen beobachtet. Die Verbindungen dieser Gruppe sind daher, ähnlich denen der vorigen, als Anhydride von Hexosen bezw. Pentosen zu betrachten. Demgemäss besitzen sie noch Alkoholcharakter, geben Essigsäure-, Salpetersäureester etc. (s. u.). Verdünnte Salpetersäure bildet dieselben Oxydationsproducte, welche aus den correspondirenden Hexosen bezw. Pentosen entstehen. Sie sind meist optisch activ. Jod giebt oft charakteristische Färbungen.

Cellulose, $(C_6H_{10}O_5)_x$, ist in der Natur als Pflanzenzellmembran ausserordentlich verbreitet; die Baumwolle, das Hollundermark, das Holz etc. bestehen aus Cellulose in mehr oder minder reiner Form. Darstellung durch successive Extraction von Watte oder schwedischem Filtrirpapier mit Kalilauge etc. oder aus Kiefernholz durch Schwefelsäure und wenig Salpetersäure. — Weisses, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliches, amorphes Pulver, welches sich in ammoniakalischer Kupferoxydlösung löst und daraus durch Säuren wieder gefällt wird.

Kochen mit verdünnter Schwefelsäure bildet d-Glucose und Dextrin. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt in **Amyloid**, eine amorphe, durch Jod blau werdende Masse (das Pergamentpapier ist durch Schwefelsäure oberflächlich in Amyloid verwandeltes ungeleimtes Papier), bei längerer Einwirkung in Dextrin. Ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure bildet Salpetersäureester, und zwar je nach der Intensität der Einwirkung **Schiessbaumwolle** [Pyroxylin, $C_{12}H_{14}(NO_2)_6O_{10}$, in Alkohol-Aether unlöslich, wichtiges Sprengmittel] oder **Collodium** (in Alkohol-Aether löslich, minder explosiv, enthält weniger Salpetersäurereste, dient u. a. zur Herstellung künstlicher Seide). Durch Verarbeitung von „nitrirter" Cellulose mit Campher entsteht das Celluloid.

Ueber Oxycellulosen, welche z. B. im Stroh vorkommen und beim Kochen mit Säuren Furol liefern, s. B. **27**, 1061.

Stärke, Amylum, $(C_6H_{10}O_5)_x[C_{36}H_{62}O_{31}?]$. Ist in allen assimilirenden Pflanzen enthalten; bildet sich in deren Chlorophyllkörnern aus der aufgenommenen Kohlensäure. Findet sich besonders in den Nahrungsreservoiren der Pflanzen (Getreidekörnern, perennirenden Wurzeln, Kartoffeln etc.). Wird beim Säftetransport in Zucker verwandelt. Weisses, sammtartiges, hygroskopisches, in kaltem Wasser unlösliches Pulver, welches aus mikroskopischen, rundlichen oder länglichen Körnern von concentrischer Schichtung besteht. Ihr Inhalt ist die „Granulose", ihre Hülle wahrscheinlich Cellulose. Beim Erwärmen mit Wasser wird letztere gesprengt unter Kleisterbildung. Sowohl die Stärkekörner als der Stärkekleister werden von Jod intensiv blau, von Brom feuergelb gefärbt, indem lockere, additionelle Verbindungen entstehen. Die Farbe des Jodstärkekleisters verschwindet beim Erhitzen und tritt beim Erkalten wieder hervor.

Durch Erhitzen mit Glycerin bildet sie die „lösliche Stärke", auch zunächst beim Kochen mit schwefelsäurehaltigem Wasser oder unter Einwirkung der Diastase (s. u.). Weitere Behandlung mit Säure liefert Dextrin und d-Glucose, mit Diastase, Dextrin, Maltose und Isomaltose (B. **26**, 2533). Erhitzen mit einer sehr geringen Menge verdünnter Salpetersäure auf 110° bildet Dextrin.

Enzyme. Wie mehrfach erwähnt, ist die Stärke durch Einwirkung von Diastase in einfachere Kohlenhydrate überführbar. Diese Diastase ist ein eiweissartiger Körper von unbekannter Zusammensetzung (vgl. B. **23**, R. 347); sie bildet sich beim Keimen der Gerste und anderer Getreidearten, wird aus dem wässerigen Malzauszug durch Alkohol als weisses Pulver gefällt, und bewirkt auch beim Zusatz zu Stärkekleister dessen „Verzuckerung". Der Mechanismus ihrer Wirkung ist unbekannt. — Man bezeichnet derartige Substanzen als *Enzyme* oder

weniger gut als *ungeformte Fermente* (im Gegensatz zu den „geformten Fermenten", den Mikroorganismen, s. S. 89). Andere Enzyme sind das in den bitteren Mandeln enthaltene Emulsin; das lösliche Enzym der Hefe, „Invertin"; das Ptyalin des Speichels, das Pepsin des Magensaftes, das Trypsin der Bauchspeicheldrüse. — Ueber Einfluss der Configuration von Kohlenhydraten auf die Wirkung der Enzyme s. B. **28**, 1429.

Der Stärke ähnlich sind u. a.:

Lichenin (Moosstärke), welches sich in vielen Flechten, z. B. im isländischen Moos (Cetraria islandica), findet und durch Jod schmutzigblau gefärbt wird, ferner **Inulin**, welches in den Wurzeln der Georginen und vieler Compositen (Inula Helenium) enthalten ist, durch Jod gelb gefärbt und durch Kochen mit Wasser in d-Fructose verwandelt wird.

Glycogen, „*thierische*" *Stärke*, *Leberstärke*, ist u. a. in der Leber und im Blut der Säugethiere enthalten. Farbloses, amorphes Pulver, welches durch Jod weinroth gefärbt wird. Geht nach dem Tode der Thiere sehr schnell in d-Glucose über, desgleichen beim Kochen mit verdünnten Säuren, während Enzyme es in Maltose umwandeln.

Gummiarten, $C_6H_{10}O_5$. Unter Gummi versteht man amorphe, durchsichtige, im Pflanzenreich vielfach vorkommende Substanzen, die mit kaltem Wasser klebende Flüssigkeiten geben und durch Alkohol gefällt werden. Sie können sich in Wasser entweder klar lösen zu filtrirbaren Flüssigkeiten (eigentlicher Gummi) oder sie quellen mit Wasser nur auf, so dass ihre Suspension nicht filtrirbar ist (Pflanzenschleime).

Dextrin, Stärkegummi, $(C_{12}H_{20}O_{10})_3 + H_2O$, entsteht aus der Stärke durch Erhitzen für sich oder mit wenig Salpetersäure (s. v. S.); ferner neben d-Glucose durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, neben Maltose und Isomaltose durch Diastase. Existirt in verschiedenen Modificationen (Amylodextrin, Erythrodextrin [?], Achroodextrin), die sich durch ihr Verhalten gegen Jod unterscheiden. Reducirt *Fehling*'sche Lösung auch in der Hitze nicht. Ist nicht direct, aber nach längerer Diastasewirkung (Maltosebildung) durch Hefe vergährbar. Findet mannigfache Verwendung.

Das möglichst gereinigte Dextrin zeigt schwachen Aldehydcharakter und ist zu einem engverwandten Alkohol (Dextrit), wie zu einer entsprechenden Säure umgewandelt worden (B. **23**, 3060). Dextrinähnliche Substanzen entstehen auch aus Hexosen durch Einwirkung verdünnter Säuren [revertirende Wirkung]; B. **23**, 2084.

Arabin, Gummi, $2\,C_6H_{10}O_5 + H_2O$. Das arabische Gummi ist eine durchsichtige, glasähnliche Secretion vieler Pflanzen, die sich in Wasser klar löst und als Klebemittel Verwendung findet. Es besteht aus mehreren einander ähnlichen amorphen Verbindungen, deren eine bei der Hydrolyse d-Glucose, deren andere Arabinose liefert und daher mit den Pentosen verwandt ist.

Für das **Holzgummi**, *Xylan*, welches z. B. aus Stroh oder Buchenholz durch Extraction mit Natronlauge und Fällung mit Alkohol und Salzsäure entsteht, gilt Aehnliches, da es leicht Xylose liefert.

Bassorin, Pflanzenschleim, ist der Hauptbestandtheil des Traganthgummis und Bassoragummis.

XV. Uebergang zu den aromatischen Verbindungen.

In den seither abgehandelten Verbindungen, welche mehr als zwei Kohlenstoffatome enthalten, war stets eine sogenannte *offene Kohlenstoffkette* anzunehmen, d. h. eine solche, in welcher man end- und mittelständig gebundene Kohlenstoffatome zu unterscheiden hat („aliphatische Verbindungen").

Für das Benzol und seine ausserordentlich zahlreichen Derivate hingegen ist sehr wahrscheinlich, dass sechs Kohlenstoffatome in *„geschlossener Kette"* oder *„ringförmig"* (s. S. 20) an einander gebunden sind, d. h. dass die beiden endständigen Kohlenstoffatome der ursprünglich offenen Kette C–C–C–C–C–C noch mit einander in Bindung getreten sind („cyklische Vbdgn.").

Es ist daher mit Vorliebe die Frage untersucht worden, welche Arten von geschlossenen Ketten existenzfähig sind. Es hat sich gezeigt, dass auch geschlossene Kohlenstoffketten mit drei, vier und fünf (und sieben) Kohlenstoffatomen sich bilden können. Die einfachst-denkbaren Verbindungen derart bestehen aus drei, vier oder fünf Methylengruppen: das Trimethylen, C_3H_6 (S. 54), Tetramethylen, C_4H_8 (das.), und Pentamethylen, C_5H_{10}; das Tetramethylen ist nur in Derivaten bekannt.

Der „o. N." (S. 27) dieser Verbindungen ist: Cyclopropan, Cyclobutan etc.; seltener werden sie *„R"-Propylen, -Butylen* etc. (*R* = *Ring*) genannt.

A. Trimethylen, Tetra- und Pentamethylen.

Trimethylen, C_3H_6, gleich $H_2C\begin{<}CH_2\\CH_2\end{}$. Isomer Propylen. Entsteht aus dem sog. Trimethylenbromid, $CH_2Br–CH_2–CH_2Br$, durch Erhitzen mit Natrium (*Freund*, J. pr. Ch. (2) **26**, 367). Farbloses Gas. Wird von Kaliumpermanganat im Gegensatz zu Propylen nicht angegriffen. Durch Chlor substituirbar. Verbindet sich nur sehr schwer mit Brom, leichter mit Jodwasserstoff (zu Normal-Propyljodid). Seine Verbrennungswärme ist weit grösser als die des Propylens. Bei 400° lagert sich Trimethylen theilweise in

Propylen um; ebenso führt natürlich die Addition von Jodwasserstoff oder Brom eine „Sprengung des Ringes", d. i. Bildung einer offenen Kette, herbei.

Eine **Trimethylendicarbonsäure,** $C_3H_4(CO_2H)_2$, und eine **Tetramethylendicarbonsäure,** $C_4H_6(CO_2H)_2$, sind z. B. von *Perkin* durch Einwirkung von Aethylenbromid und von Trimethylenbromid auf Natriummalonsäureester (zunächst als Ester) gewonnen worden, erstere (B. **17**, 54) nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_2Br\\ \dot{C}H_2Br\end{matrix} + Na_2C<\begin{matrix}CO.OR\\ CO.OR\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2\\ \dot{C}H_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO.OR\\ CO.OR\end{matrix} + 2\,NaBr.$$

Zu Gunsten der Ringbildung spricht die den Olefinen (und ungesättigten Säuren) gegenüber wesentlich grössere Beständigkeit dieser Substanzen gegen Permanganat; Wasserstoff in statu nascendi ist wirkungslos; auch Brom wird nur schwer addirt (vgl. A. **284**, 197).

Pentamethylen, *Pentamethen,* $\begin{matrix}CH_2—CH_2\\ \dot{C}H_2—CH_2\end{matrix}>CH_2$ (Cyclopentan). Nach normaler Reaction entsteht durch Destillation des Kalksalzes der Adipinsäure, $\begin{matrix}CH_2—CH_2—CO_2H\\ \dot{C}H_2—CH_2—CO_2H\end{matrix}$, das Keton, $\begin{matrix}CH_2—CH_2\\ \dot{C}H_2—CH_2\end{matrix}>CO$, **Ketopentamethylen,** welches auch im Holztheer vorkommt (Fl., S.-P. 130°, riecht pfefferminzartig). In diesem ist der Sauerstoff gegen Wasserstoff austauschbar unter Bildung von **Pentamethylen,** einer Flüssigkeit vom S.-P. 50° (*J. Wislicenus*, A. **275**, 322).

Pentamethylencarbonsäure, $C_5H_8CO_2H$, ist mittelst Malonestersynthese wie aus Ketopentamethylen gewonnen worden (B. **27**, 1228). Fl., S.-P. 214°, riecht schweissartig.

Ketopentamethylencarbonsäure, aus Adipinsäureester und Natrium: B. **27**, 102.

Ein Derivat des Pentamethylens ist die **Leuconsäure,** *Pentaketopentamethylen*, $C_5O_5 + 4\,H_2O, = CO<\begin{matrix}CO—CO\\ CO—\dot{C}O\end{matrix}$, und ferner die damit eng verwandte **Krokonsäure,** $C_5H_2O_5$. Beide sind aus dem Kohlenoxydkalium (Nebenproduct bei der Darstellung des Kaliums) gewonnen worden und in theoretischer Hinsicht sehr interessant (*Nietzki* u. *Benckiser*, B. **19**, 293; **20**, 1617). Siehe Hexaoxybenzol.

Ueber Pentamethylen-Derivate vgl. auch B. **18**, 3410; **20**, 2780; **26**, 513; **27**, 102, 965; **28**, 655.

Durch Wasserstoffentziehung leitet sich theoretisch vom Pentamethylen ab: **Cyclopentadien,** $\begin{matrix}CH=CH\\ \dot{C}H=CH\end{matrix}>CH_2$, ein flüssiger, sehr reactionsfähiger Kohlenwasserstoff, S.-P. 41°, welcher z. B. vier Halogenatome addirt; er wurde kürzlich im Steinkohlentheer aufgefunden (B. **29**, 552).

Hexamethylen ist identisch mit Hexahydrobenzol (s. d.).

Heptamethylen, C_7H_{14}. Durch trockene Destillation des korksauren Kalkes entsteht das intramoleculare Keton der Korksäure,

Suberon, *Ketoheptamethylen*, $C_7H_{12}O$, welches zu Heptamethylen reducirt werden kann, einer Flüssigkeit von schwachem Geruche nach Benzol, S.-P. 117°. Vgl. A. **275**, 356; B. **27**, R. 47. — Die Neigung zur Bildung siebengliedriger Ringe ist im Allgemeinen keine grosse (vgl. B. **27**, 2897).

Geschlossene Ketten, in welchen ausser Kohlenstoff andere mehrwerthige Elemente (Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel) vorhanden sind, kennt man in grösserer Zahl; sie sind z. B. im Bernsteinsäureanhydrid, $\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}\!\!>\!O$, im Succinimid, $\begin{matrix}CH_2.CO\\CH_2.CO\end{matrix}\!\!>\!NH$, im γ-Butyrolacton (S. 225), der Parabansäure (S. 287), dem Alloxan etc. anzunehmen; ferner im Pyridin, Chinolin etc. (s. d.). — Hierhin gehören insbesondere:

B. Furan, C_4H_4O, Pyrrol, $C_4H_4.(NH)$, und Thiophen, C_4H_4S.

Uebersicht.

Furan C_4H_4O	*Pyrrol* $C_4H_4(NH)$	*Thiophen* C_4H_4S	*Benzol* C_6H_6
Dibromfuran $C_4H_2Br_2O$	Tetrajodpyrrol $C_4J_4(NH)$	Dibromthiophen $C_4H_2Br_2S$	Dichlorbenzol $C_6H_4Cl_2$
Methylfuran $C_4H_3O(CH_3)$	α-, β-Methylpyrrol $C_4H_3NH(CH_3)$	α-, β-Methylthiophen $C_4H_3S(CH_3)$	Toluol $C_6H_5(CH_3)$
Furanalkohol $C_4H_3O(CH_2.OH)$		Thiophenalkohol $C_4H_3S(CH_2.OH)$	Benzylalkohol $C_6H_5(CH_2.OH)$
Furol $C_4H_3O(CHO)$		Thiophenaldehyd $C_4H_3S(CHO)$	Benzaldehyd $C_6H_5(CHO)$
Brenzschleimsäure $C_4H_3O(CO_2H)$	α-, β-Pyrrolcarbonsäure $C_4H_3NH(CO_2H)$	α-, β-Thiophencarbonsäure $C_4H_3S(CO_2H)$	Benzoësäure $C_6H_5(CO_2H)$
Dimethylfuran $C_4H_2O(CH_3)_2$	α-, β-Dimethylpyrrol $C_4H_2NH(CH_3)_2$	Dimethylthiophen $C_4H_2S(CH_3)_2$	Xylole $C_6H_4(CH_3)_2$
	etc.		
	n-Methylpyrrol $C_4H_4(N.CH_3)$	Amidothiophen $C_4H_3S(NH_2)$	Anilin $C_6H_5(NH_2)$
		Thiophensulfosäure $C_4H_3S(SO_3H)$	Benzolsulfosäure $C_6H_5(SO_3H)$

Vom Furan, Pyrrol und Thiophen leitet sich eine ganze Reihe von Abkömmlingen durch Substitution von Wasserstoff gegen Halogen, ferner durch Eintritt der Gruppen $-CH_3$, $-CH_2.OH$, $-CHO$, $-CO_2H$ etc. ab. In ihren Eigenschaften erinnern Furan, Thiophen und Pyrrol vielfach an das Benzol. Vor allem ist das Thiophen dem Benzol täuschend ähnlich, z. B. im Geruch und Siedepunkt, und seine Derivate zeigen mit den entsprechenden Benzolderivaten oft eine geradezu wunderbare Aehnlichkeit in physicalischer wie chemischer Beziehung.

Furan, Pyrrol und Thiophen zeigen ferner unter einander viele Aehnlichkeit. Alle drei sieden bei relativ niedriger Temperatur (+ 32°, 131°, 84°), sind in Wasser wenig oder nicht löslich, leicht aber in Alkohol und Aether, und zeigen mehrere analoge Farbreactionen. So geben Pyrrol wie Thiophen und ihre Derivate beim Vermischen mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure meist intensiv violette bis blaue, mit Phenanthrenchinon und Eisessig kirschrothe oder violette Färbungen. Die Pyrroldämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan carminroth (πυῤῥός, feuerroth), die Furoldämpfe smaragdgrün; die letzteren färben einen mit Xylidin- oder Anilinacetat befeuchteten Papierstreifen gleichfalls roth. Durch Salzsäure (Mineralsäuren) wird Furan in ein unlösliches, amorphes Pulver, Pyrrol desgleichen in ein unlösliches, amorphes, braunrothes Pulver verwandelt (Pyrrolroth); Thiophen hingegen wird nicht verändert. Die Derivate zeigen meist ein ähnliches Verhalten. Pyrrol hat zum Unterschied von den beiden anderen Verbindungen schwach basische Eigenschaften.

Bildung. 1. Aus Schleimsäure (s. S. 255), $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2$. Dieselbe wird durch trockene Destillation in Brenzschleimsäure (Furancarbonsäure), $C_4H_3O(CO_2H)$, und diese durch Erhitzen mit Natronkalk in Furan übergeführt. Durch Einwirkung von Ammoniak (trockene Destillation des Ammoniaksalzes) gehen Schleimsäure und auch Brenzschleimsäure in Pyrrol, C_4H_5N, über. Durch Erhitzen von Schleimsäure mit Schwefelbaryum endlich entsteht Thiophenmonocarbonsäure und daraus Thiophen:

a) $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2 = C_4H_4O + 2CO_2 + 3H_2O$;

b) $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2 + NH_3 = C_4H_4(NH) + 2CO_2 + 4H_2O$;

c) $C_4H_4(OH)_4(CO_2H)_2 + H_2S = C_4H_4S + 2CO_2 + 4H_2O$.

2. Aus Bernsteinsäure, $C_2H_4(CO_2H)_2$. Das Succinimid, $C_4H_4O_2(NH)$, liefert beim Glühen mit Zinkstaub Pyrrol; bern-

steinsaures Natron beim Erhitzen mit Phosphortrisulfid Thiophen (*Volhard-Erdmann*, B. **18**, 454).

3. Aus Acetylen und Ammoniak entsteht in der Glühhitze Pyrrol; desgleichen beim Ueberleiten von Aethylen über glühenden Pyrit Thiophen.

4. Pyrrol entsteht aus Furan durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak (B. **20**, Ref. 221).

5. Aus Acetonylaceton, $CH_3–CO–CH_2–CH_2–CO–CH_3$ (S. 230), entsteht durch Wasserabspaltung Dimethylfuran (siehe Tabelle), beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak Dimethylpyrrol, mit Phosphorpentasulfid endlich Dimethylthiophen (*Paal*, B. **18**, 58, 367 ff.; **20**, 1074).

Es verhält sich dabei so, als ob es zunächst in die isomere Verbindung $CH_3—C(OH)=CH—CH=C(OH)—CH_3$, gleich $\begin{matrix}CH=C(CH_3)(OH)\\ \dot{C}H=C(CH_3)(OH)\end{matrix}$ überginge. Unter dieser Annahme erscheint die Bildung des Dimethylfurans als einfache Anhydridbildung, jene des Dimethylpyrrols als Austausch von 2(OH) gegen NH (Imidbildung), endlich jene des Dimethylthiophens als Sulfidbildung [Austausch von 2(OH) gegen S], entsprechend den Gleichungen:

$$\begin{matrix}CH=C(CH_3).OH\\ \dot{C}H=C(CH_3).OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH=C(CH_3)\\ \dot{C}H=C(CH_3)\end{matrix}\!>\!O + H_2O;$$

$$NH_3 + \begin{matrix}CH=C(CH_3).OH\\ \dot{C}H=C(CH_3).OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH=C(CH_3)\\ \dot{C}H=C(CH_3)\end{matrix}\!>\!NH + 2\,H_2O;$$

$$H_2S + \begin{matrix}CH=C(CH_3).OH\\ \dot{C}H=C(CH_3).OH\end{matrix} = \begin{matrix}CH=C(CH_3)\\ \dot{C}H=C(CH_3)\end{matrix}\!>\!S + 2\,H_2O.$$

Hieraus folgen die **Constitutionsformeln:**

Furan	Pyrrol	Thiophen
$\begin{matrix}CH=CH\\ \dot{C}H=CH\end{matrix}\!>\!O$	$\begin{matrix}CH=CH\\ \dot{C}H=CH\end{matrix}\!>\!NH$ (n)	$\begin{matrix}CH=CH\\ \dot{C}H=CH\end{matrix}\!>\!S.$
(β) (α)	(β) (α)	(β) (α)

Dieselben erhalten eine Bestätigung durch die mehrfach beobachtete Fähigkeit dieser Substanzen, mit Brom oder Wasserstoff additionelle Verbindungen zu liefern (s. Pyrrolin).

Ueber die Constitution dieser Körper s. auch S. 318.

Nach obigen Constitutionsformeln sind bei Furan und Thiophen je zwei **isomere** Monoderivate möglich: 1) solche, bei denen ein dem Schwefel etc. benachbartes Wasserstoffatom (α), und 2) solche, bei denen ein quasi mittelständiges Wasserstoffatom (β) substituirt ist. Thatsächlich sind vielfach je zwei solche Isomere beobachtet worden; z. B. zwei Thiophensäuren (s. Tab.). Bei Pyrrol dagegen sind dreierlei solche Derivate (α-, β- und n-) denkbar und bekannt.

Furan.

Furan, C_4H_4O, findet sich im Fichtenholzöl, im Holztheervorlauf etc., und entsteht bei der Destillation von Zucker mit Kalk. Es

bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von chloroformartigem Geruch und dem S.-P. 32°.

Methylfuran, *Sylvan*, $C_4H_3O(CH_3)$, findet sich gleichfalls im Fichtenholzöl. S.-P. 63°.

Dimethylfuran, $C_4H_2O(CH_3)_2$, entsteht neben den vorigen Verbindungen aus Zucker und Kalk. Bildung aus Acetonylaceton s. o. Farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch. S.-P. 94°. Verharzt durch concentrirte Säuren. Ist wieder rückwärts in Acetonylaceton überführbar.

Furanalkohol, $C_4H_3O(CH_2 . OH)$. Aus Furol und Alkali wie Benzylalkohol aus Benzaldehyd (s. d.). S.-P. 169°.

Furol, *Furanaldehyd*, $C_5H_4O_2$ (*Döbereiner*), entsteht durch Einwirkung mässig concentrirter Schwefelsäure auf Kohlenhydrate, besonders glatt aus Arabinose und Xylose, von welchen es sich durch einfache Wasserabspaltung ableitet:

$$C_5H_{10}O_5 - 3H_2O = C_5H_4O_2,$$

und ist z. B. im Fuselöl enthalten. Angenehm riechendes, farbloses, an der Luft sich bräunendes Oel, S.-P. 162°, von Aldehydcharakter. Reactionen: B. 20, 540.

Methylfurol, $C_5H_3(CH_3)O_2$ (im Holztheer), bildet sich analog aus der der Arabinose homologen Rhamnose. Dem Furol sehr ähnlich. Mit Alkohol und Schwefelsäure giebt es eine grüne Färbung. S.-P. 183°.

Brenzschleimsäure, $C_5H_4O_3$, $= C_4H_3O(CO_2H)$. Leicht sublimirende, in heissem Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln oder Blättchen, Sm.-P. 132°. Entfärbt alkalische Permanganatlösung fast augenblicklich. Darstellung A. 261, 379.

Die Furanderivate nennt man auch häufig „Furfuran"derivate. Vgl. „Das Furfuran etc.", von *A. Bender*, Berlin, Gaertner, 1889.

Pyrrol.

Das **Pyrrol** ist ein Bestandtheil des Steinkohlentheeröls (*Runge*) und des Knochenöls (*Anderson*). Bildung: s. v. S. und B. 19, 3027. Farblose Flüssigkeit vom S.-P. 131° und chloroformähnlichem Geruch. Polymerisirt sich leicht. — Als Base secundär. Sein Imidwasserstoff ist gegen Alkyl oder Acetyl, aber auch gegen Metalle ersetzbar.

Durch Einwirkung von Hydroxylamin entsteht unter Sprengung des Ringes, Wasserstoffaufnahme und Ammoniakentwicklung das Dioxim des Bernsteinsäurealdehyds, $\begin{matrix} CH_2—CH=N . OH \\ CH_2—CH=N . OH \end{matrix}$, welches bei der Reduction Tetramethylendiamin (s. d.) liefert (B. 22, 1968). (Analog geht Dimethylpyrrol in Acetonylaceton-dioxim über.)

Aus Pyrrol und Kalium oder Aetzkali erhält man das

Pyrrolkalium, C_4H_4NK, eine weisse, durch Wasser sich rückwärts zersetzende Substanz, welche durch Einwirkung von Methylenjodid und Natriummethylat in Pyridin (s d.) übergeht.

Durch Einwirkung von Jod und Alkali entsteht das

Tetrajodpyrrol, *Jodol*, $C_4J_4(NH)$, hellgelbe Blättchen, ein geruchloses Antisepticum von milderer Wirkung wie Jodoform.

Durch Zink und Eisessig entsteht aus Pyrrol das

Pyrrolin, $C_4H_6(NH)$, farblose Flüssigkeit, S.-P. 91°, starke secundäre Base; durch Erhitzen mit Jodwasserstoff wird es weiter reducirt zu **Pyrrolidin**, $C_4H_8(NH)$, das auch durch Einwirkung von Natrium auf Succinimid in Alkohol entsteht, eine farblose, stark alkalische, dem Piperidin ähnliche Base, S.-P. 86°. Durch Jodmethyl und Aetzkali geht hieraus Pyrrolylen, C_4H_6 (S. 65), hervor.

Pyrrolidin ist ferner synthetisch zu erhalten durch Erhitzen von δ-Chlorbutylamin (S. 204) mit Alkali, sowie aus Aethylencyanid durch Behandeln mit Natrium und Alkohol:

$$\begin{matrix}CH_2—CN\\ \dot{C}H_2—CN\end{matrix} + 8H = \begin{matrix}CH_2—CH_2.NH_2\\ \dot{C}H_2—CH_2.NH_2\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2—CH_2\\ \dot{C}H_2—CH_2\end{matrix}\!\!>\!NH + NH_3;$$

(daher „*Tetramethylenimin*“, *Ladenburg*, B. **19**, 782; **20**, 442).

Methylpyrrol, $C_4H_3(CH_3)NH$, kommt in zwei isomeren Modificationen (α und β) im Knochenöl vor, desgl. das S. 313 besprochene **Dimethylpyrrol**, $C_4H_2(CH_3)_2NH$.

Das Anhydrid der **α-Pyrrolcarbonsäure**, $C_4H_3NH(CO_2H)$, **Pyrocoll**, C_5H_3NO, gelbliche Blättchen, entsteht bei der Destillation der Gelatine. Die Säure selbst bildet metallgrüne Prismen.

Tabelle der Pyrrolderivate: B. **20**, 2594.

Thiophen.

Das **Thiophen** (*V. Meyer*, B. **16**, 1465 ff.) ist gleichfalls im Steinkohlentheer vorhanden und ein ständiger Begleiter des Theerbenzols (zu z. B. 0,5 Proc.); desgleichen sind seine Homologen Thiotolen (Methylthiophen) und Thioxen (Dimethylthiophen) Begleiter des Theertoluols und -Xylols, u. s. f. Es besitzt fast gleichen Siedepunkt (84°) wie Benzol (80,4°) und wird von letzterem getrennt durch wiederholtes Ausschütteln mit einer geringen Menge concentrirter Schwefelsäure, welche hauptsächlich Thiophen (zu Thiophensulfosäure) löst (vgl. B. **17**, 2641, 2852), oder mit (das Thiophen bindendem) basischem Quecksilbersulfat. Auch von anderen Reagentien (Jod, Brom) wird es stärker angegriffen als Benzol.

Synthetisch erhält man Thiophen (s. a. S. 312) beim Durchleiten von Aethylsulfid, $(C_2H_5)_2S$, durch glühende Röhren (*Kekulé*); ferner durch Erhitzen von Crotonsäure oder N.-Buttersäure, Paraldehyd, Erythrit, Aether etc. mit Phosphorpentasulfid (in geringer Menge).

Die Darstellung und die Eigenschaften der Thiophenderivate sind zum Theil fast buchstäblich diejenigen der Benzolderivate. So kann man aus Thiophen und Salpetersäure ein **Nitrothiophen** (analog Nitrobenzol, s. d.) erhalten, und dies zu einem **Amidothiophen** reduciren; letzteres ist aber viel unbeständiger als das entsprechende Amidobenzol (Anilin).

Thiophensulfosäure, $C_4H_3S(SO_3H)$, spaltet sich beim Ueberhitzen mit Wasser in Thiophen und Schwefelsäure.

Durch Erhitzen von Lävulinsäure mit Phosphorpentasulfid entsteht das Phenol (s. d.) des Thiotolens, das **Thiotenol**, $C_4H_2S(CH_3)(OH)$ (B. **19**, 553).

Die blaue Färbung, welche beim Schütteln von thiophenhaltigem Benzol mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure eintritt, beruht auf der Bildung des blauen Farbstoffs **„Indophenin"**, $C_{12}H_7NOS$.

Ein Analogon des Thiophens mit fünf Kohlenstoffatomen wäre das **Penthiophen**, $CH_2\langle\begin{matrix}CH=CH\\CH=CH\end{matrix}\rangle S$. Ein Methylderivat desselben ist bekannt; es zeigt ganz den Charakter und die Farbenreactionen des Thiophens, wird aber durch Kaliumpermanganat völlig zerstört.

Vgl. *V. Meyer*: Die Thiophengruppe, Braunschweig 1888.

C. Azole: Pyrazole, Thiazole und verwandte Verbindungen.

1. *Pyrazole.*

Pyrazol, $C_3H_4N_2$, $= \begin{matrix}HC=N\\HC=CH\end{matrix}\rangle NH$, farblose Nadeln, Sm.-P. 70°, S.-P. 185°, eine schwache Base von benzolartigem Charakter (B. **28**, 714) und daher z. B. von grosser Beständigkeit, ist die Muttersubstanz des Antipyrins. Theoretisch leitet es sich vom Pyrrol durch Austausch von (CH) gegen N ab. Wurde synthetisch erhalten (*E. Buchner*, A. **273**, 214).

Acetylendicarbonsäure und Diazoessigsäure (resp. deren Ester) vereinigen sich direct zu Pyrazoltricarbonsäure (bezw. zu deren Ester):

$$CO_2H.C{\equiv}C.CO_2H + CHN_2.CO_2H = C_3N(NH)(CO_2H)_3.$$

Acetylendicarbonsäure Diazoessigsäure Pyrazoltricarbonsäure

(Bei der Reaction erfolgt Wanderung des Wasserstoffes vom Kohlenstoff der Diazoessigsäure zum Stickstoff.) — Pyrazoltricarbonsäure zerfällt leicht in 3 (CO_2) und Pyrazol. — Auch durch Einwirkung von Hydrazin auf Epichlorhydrin wurde Pyrazol dargestellt (B. **23**, 1103).

Durch Wasserstoffzufuhr leiten sich vom Pyrazol theoretisch ab

Pyrazolin, $C_3H_6N_2$, und **Pyrazolidin**, $C_3H_8N_2$, von welchen nur das erstere (aus Hydrazinhydrat und Acroleïn darzustellen) bis jetzt bekannt geworden ist (J. pr. Chem. **50**, 531).

Durch Austausch von zwei Atomen Wasserstoff gegen ein Atom Sauerstoff entsteht aus der Formel des Pyrazolins jene des

Pyrazolon, $\begin{matrix} HC{=}N \\ HO_2C{-}C \end{matrix}\!>\!NH$ (Sm.-P. unscharf 163°; B. **29**, 249).

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetessigester erhält man unter Austritt von Wasser und Alkohol ein Derivat des Pyrazolons sehr wahrscheinlich nach folgender Reaction:

$$\underset{\text{Acetessigester}}{\begin{matrix} CH_3{-}CO \\ | \\ H_2C{-}CO.OC_2H_5 \end{matrix}} + \underset{\text{Phenylhydrazin}}{H_2N{-}NH{-}C_6H_5} = \underset{\text{Phenylmethylpyrazolon}}{\begin{matrix} CH_3{-}C{=}N \\ H_2C{-}CO \end{matrix}\!>\!N{-}C_6H_5} + H_2O + C_2H_5.OH.$$

Phenylmethylpyrazolon, $C_{10}H_{10}N_2O$, derbe Prismen, Sm.-P. 127°. Besitzt als Acetessigesterderivat noch die Fähigkeit, Wasserstoff gegen Alkyl auszutauschen (s. S. 237). Beim Erhitzen mit Methyljodid und Methylalkohol erhält man unter eigenthümlicher Umlagerung

Antipyrin, Phenyldimethylpyrazolon, $C_{11}H_{12}N_2O$, welches auch durch Einwirkung von Acetessigester auf Methylphenylhydrazin (s. d.) entsteht und dem daher die Constitution $\begin{matrix} CH_3{-}C{-}N(CH_3) \\ HC{-}CO \end{matrix}\!>\!N{-}C_6H_5$ zukommt. Krystallisirt in weissen Tafeln oder Blättchen, Sm.-P. 113°, deren wässerige Lösung durch Eisenchlorid roth, durch salpetrige Säure blaugrün gefärbt wird. Ist ein ausgezeichnetes Fiebermittel. (*L. Knorr*, A. **238**, 137 ff.)

Kochen von Antipyrin in Toluollösung mit Natrium unter Einleiten von Kohlendioxyd führt unter Wasserstoffaufnahme zu *β-Methylamidocrotonsäureanilid* (B. **25**, 1870).

Alle dem Acetessigester ähnlich constituirten Verbindungen (*β*-Ketonsäuren, *β*-Ketonaldehyde, *β*-Diketone) geben mit Phenylhydrazin wie mit Hydrazinhydrat gleichfalls Derivate des Pyrazols.

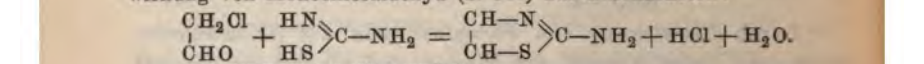
2. *Thiazole, Imidazole, Oxazole.*

$\begin{matrix} N{=}CH \\ HC{=}CH \end{matrix}\!>\!S$	$\begin{matrix} N{=}CH \\ HC{=}CH \end{matrix}\!>\!NH$	$\begin{matrix} N{=}CH \\ HC{=}CH \end{matrix}\!>\!O$	$\begin{matrix} HC{=}N \\ HC{=}CH \end{matrix}\!>\!O$
Thiazol	Imidazol	Oxazol	Isoxazol

Thiazol, C_3H_3NS, farblose Flüssigkeit, S.-P. 117°, leitet sich vom Thiophen in gleicher Weise wie Pyridin vom Benzol, durch Austausch von (CH) gegen N, ab, und erinnert wie seine Derivate in seinen

Eigenschaften sehr an die Basen der Pyridinreihe. Es entsteht aus Amidothiazol (s. u.) durch Austausch der Amidogruppe gegen Wasserstoff, welcher sich in ähnlicher Weise wie der Uebergang des Anilins in Benzol (s. d.) bewirken lässt.

Amidothiazol, $C_3H_2NS.NH_2$, eine Base von vollkommen „aromatischem" Charakter, wie das Anilin (s. d.), bildet sich durch Einwirkung von Monochloraldehyd (S. 146) auf Thioharnstoff:



Thioharnstoff, Pseudoform.

Aus dieser und ähnlichen Bildungsweisen folgt die Constitution der Thiazole. (*Hantzsch* und seine *Schüler*, A. **249**; **250**; **265**, 108.)

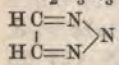
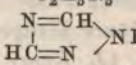
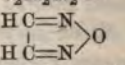
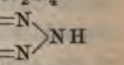
Imidazol, *Glyoxalin*, $C_3H_4N_2$, Sm.-P. 92°, entsteht durch Einwirkung concentrirten Ammoniaks auf Glyoxal, glatter bei Gegenwart von Formaldehyd; es ist eine starke Base von schwach fischartigem Geruch. Isomer mit Pyrazol. Wird durch Permanganat oxydirt, durch Benzoylchlorid sehr leicht „aufgespalten" (d. h. der Ring wird gesprengt) (B. **25**, 281; **26**, 973). — Derivate: *Wallach*, A. **184**, 1 („Oxaläthylin" etc.); B. **13**, 511; ferner B. **22**, 1353; A. **273**, 267.

Ein **methylirtes Dihydroimidazol,** $C_3H_3(CH_3)N_2.H_2$, Aethenyläthylendiamin, wird seiner Harnsäure lösenden Wirkung wegen unter dem Namen *Lysidin* therapeutisch verwendet.

Auch das Alloxan kann als ein Imidazolderivat aufgefasst werden.

Ueber *Oxazole* s. B. **21**, 2192; über *Isoxazole*, B. **24**, 3900.

3. *Stickstoffreichere Azole.*

Osotriazol	**Triazol**	**Azoxazol**	**Tetrazol**
$C_2H_3N_3$	$C_2H_3N_3$	$C_2H_2N_2O$	CH_2N_4
			
(A. **262**, 314)	(B. **25**, 225)	(B. **24**, 1165)	(B. **25**, 1411; **26**, 2392)
Sm.-P. 22°, S.-P. 204°	(auch „*Pyrrodiazol*" genannt)	„*Furazan*" (als Carbonsäure bekannt).	Sm.-P. 155°,
in H_2O l. lösl., schwach basisch und sauer.	Nadeln, Sm.-P. 121° in H_2O leicht lösl.		in H_2O l. lösl.; schwache Säure; Salze verpuffen.

Die vorstehend in Classe XV gegebenen Constitutionsformeln mit ihren doppelten Bindungen entsprechen der *Kekulé*'schen Benzolformel. Statt ihrer werden neuerdings Formeln mit diagonalen (centralen) Bindungen empfohlen, analog der centralen Benzolformel (S. 332). Vgl. *Bamberger*, B. **24**, 1758; A. **273**, 373. Vgl. a. A. **249**, 1; **262**, 265; B. **21**, R. 888; **24**, 3485; **27**, 3077; **28**, 1501 etc.

II. Classe: Chemie der Benzolderivate.

XVI. Allgemeines und Theorie.

Die in den Abschnitten I bis XIV besprochenen Verbindungen sind aus den homologen Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2}, C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} etc. durch Austausch von Wasserstoff gegen Halogen, Hydroxyl resp. Sauerstoff, Amid, Carboxyl u. s. w. ableitbar. Da nun aber alle genannten Kohlenwasserstoffe auch als Abkömmlinge des Methans betrachtet werden können [so $C_2H_6 = CH_3(CH_3)$ = Methylmethan, $C_3H_8 = CH_2(CH_3)_2$ = Dimethylmethan, $C_2H_4 = CH_2 : CH_2$ = Methylenmethan, $C_2H_2 = CH : CH$ = Methinmethan etc.], so kann man die bis jetzt behandelten Verbindungen als *Methanderivate* bezeichnen.

An diese erste Classe organischer Verbindungen reiht sich als zweite grosse Classe diejenige der *aromatischen Verbindungen* oder *Benzolderivate* an. Ersterer Name ist historisch, aber nicht sachlich begründet, da sowohl angenehm aromatisch als widerwärtig riechende Verbindungen sich in beiden Classen finden. Als Benzolderivate bezeichnet man die Glieder dieser Classe, weil sie sich in ganz ähnlicher Weise von dem Kohlenwasserstoff C_6H_6, *Benzol* (und complicirteren Kohlenwasserstoffen, die selbst wieder Benzolderivate sind: Naphtalin, Anthracen u. a.), ableiten, wie die Methanderivate vom Methan.

Das Benzol ist, wie seine Formel C_6H_6 zeigt, eine weit wasserstoffärmere Verbindung wie die Paraffine; so unterscheidet es sich vom Hexan, C_6H_{14}, durch den Mindergehalt von acht Wasserstoffatomen. Dem entsprechend sind alle Benzolderivate weit *wasserstoffärmer* resp. *kohlenstoffreicher* als die analogen Me-

thanderivate: man vergl. Benzoësäure, $C_7H_6O_2$, mit Heptylsäure, $C_7H_{14}O_2$; Anilin, C_6H_7N, mit Aethylamin, C_2H_7N, u. s. f.

Die Wasserstoffatome des Benzols sind wie jene des Methans ersetzbar gegen die verschiedensten Elemente und Atomgruppen. Durch Halogeneintritt entstehen die Substitutionsproducte, durch Eintritt von NH_2 die aromatischen Basen, von OH die Phenole, von NO_2 die Nitroverbindungen, von CH_3 etc. die Homologen des Benzols; ferner giebt es aromatische Alkohole, Aldehyde, Säuren etc. Siehe die Uebersicht a. f. S.

Die eintretenden Gruppen nennt man, zumal wenn sie an einander gereihte Kohlenstoffatome enthalten, *Seitenketten*, den restirenden Theil des Benzolmolecüls „*Benzolkern*".

Diese Benzolderivate sind in ihren Eigenschaften theilweise den analog zusammengesetzten Methanderivaten vollkommen analog, theilweise bieten sie auch neue und eigenartige Verhältnisse dar (s. S. 320, 334 ff.).

Man unterscheidet die Benzolderivate als *Mono-*, *Bi-*, *Tri-* etc. *-Derivate*, je nachdem im Benzol ein, oder zwei, oder mehr Wasserstoffatome durch die genannten Elemente oder Gruppen ersetzt sind. So sind z. B. (s. Tab.) Toluol und Chlorbenzol Monoderivate, Dimethylbenzol und Dichlorbenzol Biderivate u. s. f. Wie bei den mehrwerthigen Alkoholen und Säuren ist es nicht erforderlich, dass die eintretenden Gruppen unter einander gleich sind, man kennt vielmehr unzählige Verbindungen mit mehreren verschiedenen Substituenten (s. Tab.). Derartige Verbindungen haben dann meist den Partialcharakter aller derjenigen Monoderivate, welche aus dem Benzol durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen einen dieser Substituenten hervorgehen.

Alle Benzolderivate können durch *relativ einfache Reactionen* in *Benzol* selbst oder nahe *Abkömmlinge* desselben *übergeführt* werden. So geben alle Carbonsäuren des Benzols (Benzoësäure, Phtalsäure, Mellithsäure etc.) bei der Destillation mit Kalk Benzol; andere Säuren, wie Salicylsäure, durch Kohlensäureabspaltung Phenol u. s. f. Letzteres kann durch Destillation über Zinkstaub in Benzol umgewandelt werden. Die Homologen des Benzols gehen durch Oxydation in Carbonsäuren desselben, und diese durch Erhitzen mit Kalk in Benzol selbst über u. s. f.

Die Beziehung der Benzolderivate zu ihrer Muttersubstanz ist also eine sehr enge.

Dies ist besonders darum bemerkenswerth, weil die Atomgruppirung C_6H_6 bereits ein ziemlich complicirtes Molecül bildet, und weil das Benzol seinerseits nicht auf einen einfacheren Kohlenwasserstoff von 5, 4 oder 3 Kohlenstoffatomen zurückgeführt werden kann (so führt die Oxydation des Benzols, die nur schwer erfolgt, gleich zu Kohlensäure oder ähnlichen einfachen organischen Säuren).

Uebersicht über einige Benzolderivate.

$C_6H_5—CH_3$ Methylbenzol = Toluol	$C_6H_4(CH_3)_2$ Dimethylbenzole = Xylole	$C_6H_3(CH_3)_3$ Trimethylbenzole
$C_6H_5—Cl$ Chlorbenzol	$C_6H_4Cl_2$ Dichlorbenzole	$C_6H_3Cl_3$ Trichlorbenzole
$C_6H_5—OH$ Phenol	$C_6H_4(OH)_2$ Resorcin etc.	$C_6H_3(OH)_3$ Pyrogallol etc.
$C_6H_5—CH_2.OH$ Benzylalkohol		
$C_6H_5.NO_2$ Nitrobenzol	$C_6H_4(NO_2)_2$ Dinitrobenzole	$C_6H_3(NO_2)_2(OH)$ Dinitrophenole
$C_6H_5—NH_2$ Anilin	$C_6H_4(NH_2)_2$ Phenylendiamine	$C_6H_3(NH_2)_3$ Triamidobenzole
$C_6H_5—SO_3H$ Benzolsulfosäure	$C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$ Sulfanilsäure etc.	$C_6H_3(SO_3H)_3$ Benzoltrisulfosäure
$C_6H_5—CO_2H$ Benzoësäure	$C_6H_4(CO_2H)_2$ Phtalsäuren	$C_6H_3(CO_2H)_3$ Hemimellithsäure etc.
$C_6H_5—CN$ Benzonitril	$C_6H_4(OH)(CO_2H)$ Salicylsäure	

Die Benzolderivate sind unter einander durch die mannigfaltigsten Reactionen verknüpft. Die Nitrogruppe ist leicht in Amid umwandelbar, letzteres gegen Halogen, Wasserstoff, Hydroxyl, ferner Halogen gegen Methyl oder Carboxyl austauschbar u. s. f.

Die „o. N." (S. 27) der Benzolderivate werden nach analogen Regeln wie die der Fettkörper gebildet, das Benzol selbst als Cyclohexatrien oder Benzen bezeichnet; s. B. **26**, 1623.

Unterschiede zwischen Benzol- und Fett-Kohlenwasserstoffen.

Das Benzol unterscheidet sich von den Fettkohlenwasserstoffen besonders durch folgende Reactionen:

1. Mit concentrirter Salpetersäure bildet es Nitrobenzol:

$$C_6H_6 + HO.NO_2 = C_6H_5.NO_2 + H_2O.$$

2. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht Benzolsulfosäure (s. d.):

$$C_6H_6 + HO.SO_3H = C_6H_5(SO_3H) + H_2O.$$

In gleicher Weise sind *fast alle Benzolderivate* fähig, in glatter Reaction *Nitroverbindungen* und *Sulfosäuren* zu bilden.

Die Paraffine werden bekanntlich durch *concentrirte* Salpetersäure (S. 111) oder Schwefelsäure nicht oder nur sehr schwer angegriffen; die Olefine bilden mit letzterer Additionsproducte ohne Wasseraustritt.

3. Die Homologen des Benzols unterscheiden sich von den Paraffinen wesentlich durch ihre Oxydationsfähigkeit; während oxydirende Mittel letztere nur schwer angreifen, werden erstere dadurch leicht zu Benzolcarbonsäuren oxydirt.

4. Die Halogenverbindungen C_6H_5X sind weniger reactionsfähig, die Hydroxylverbindungen, z. B. $C_6H_5(OH)$, von mehr saurer Natur als die entsprechenden Fettkörper. Die Gruppe C_6H_5, *Phenyl*, unterscheidet sich daher von der Aethylgruppe C_2H_5 dadurch, dass sie einen stärker sauren, „negativen" Charakter besitzt (vgl. *V. Meyer*, B. **20**, 534, 2944; A. **250**, 118).

Man nennt die Phenylgruppe und analoge, einwerthige, aromatische Radicale häufig „*Alphyl*"-gruppen (B. **27**, 2582).

5. Diazoverbindungen sind fast nur in der aromatischen Reihe bekannt u. s. f. Siehe auch S. 319.

Charakteristisch für Benzolderivate sind ihre

Isomerieverhältnisse.

1. Während sich von jedem Hexan, C_6H_{14}, theoretisch wie thatsächlich schon mehrere isomere Monoderivate ableiten, *vermag das Benzol stets nur* ein einziges **Monoderivat** *zu bilden;* isomere Monoderivate des Benzols sind unbekannt. *Die sechs Wasserstoffatome des Benzols sind also „gleichwerthig".*

Beweis der Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome.

Die Wasserstoffatome seien mit a, b, c, d, e und f bezeichnet.

1. Das Phenol, $C_6H_5(OH)$, dessen Hydroxyl an die Stelle des Wasserstoffatoms a getreten sein möge, lässt sich in Brombenzol, C_6H_5Br, und dieses in Benzoësäure, $C_6H_5(CO_2H)$, überführen. In letzterer hat daher das Carboxyl auch die Stellung a (d. h. ersetzt das Wasserstoffatom a).

2. Die drei existirenden Oxybenzoësäuren, $C_6H_4(OH)(CO_2H)$, sind theils aus der Benzoësäure darstellbar, theils in diese überführbar. Auch ihr Carboxyl nimmt also die Stellung a ein. Ihre Hydroxyle müssen sich also an der Stelle anderer Wasserstoffatome befinden. Diese seien beliebig b, c und d.

3. Die Oxybenzoësäuren vermögen Kohlensäure abzuspalten [$C_6H_4(OH)(CO_2H) = C_6H_5(OH) + CO_2$] und liefern dabei alle drei (*dasselbe*) Phenol, $C_6H_5.OH$. Da dieses das Hydroxyl (nach 1) in a enthält, andererseits das Hydroxyl in den Oxybenzoësäuren die Wasserstoffatome b, c und d ersetzte (nach 2), so sind die Wasserstoffatome a, b, c und d gleichwerthig.

4. Nun sind, wie S. 324 darzulegen, zu *je einem Wasserstoffatom zwei Paare* von *gleichartig gebundenen* („symmetrischen") *Wasserstoffatomen* vorhanden, d. h. solche, von welchen entweder das eine oder das andere durch irgend welche Atomgruppen vertreten werden kann, ohne dass verschiedene Substanzen entstehen. Ein solches Paar kann nicht unter den in a, b, c und d stehenden enthalten sein, weil sonst nicht drei verschiedene Oxybenzoësäuren existiren könnten. Es können also nur die beiden restirenden Wasserstoffatome, e und f, sein, welche mit je einem der vorigen zu a symmetrisch gebunden, also diesen gleichwerthig sind; d. h. etwa e = c, f = b. Da nun a = b = c = d, so sind sämmtliche sechs Wasserstoffatome gleichwerthig (*Ladenburg*, B. 7, 1684).

2. Werden im Benzol hingegen *zwei* Wasserstoffatome gegen andere Elemente oder Gruppen ersetzt, so dass **Biderivate** entstehen, so existiren diese in **drei verschiedenen isomeren** Arten. So giebt es drei Dichlorbenzole, $C_6H_4Cl_2$, drei Diamidobenzole, $C_6H_4(NH_2)_2$, drei Dimethylbenzole, $C_6H_4(CH_3)_2$, drei Oxybenzoësäuren, $C_6H_4(OH)(CO_2H)$ (s. Tab. 321) u. s. w.

Man kann sogar *beweisen*, dass überhaupt *nur je drei isomere Biderivate* des Benzols *existiren können*.

Es lässt sich nämlich zeigen, dass zu jedem Wasserstoffatom des Benzols, z. B. zu a, zwei Paare anderer Wasserstoffatome, z. B. b und f, c und e, symmetrisch gebunden sind, so dass es keinen Unterschied macht, ob, wenn a besetzt ist, das zweite Substituens an die Stelle des einen oder des anderen der symmetrisch gebundenen Wasserstoffatome tritt. Nach obiger Bezeichnung ist also ab = af, und ebenso ac = ae. Hingegen sind die Bindungsarten ab und ac nicht gleichartig, sondern repräsentiren Isomere. Die Bindungsweise ad, der einzige übrige Fall, stellt das dritte Isomere vor.

Beweise, dass zu einem Wasserstoffatom (a) zwei Paare von symmetrisch gebundenen anderen Wasserstoffatomen existiren,

sind von verschiedenen Seiten, zumal von *Ladenburg*, erbracht worden. Einer derselben sei hier skizzirt.

1. Nach *Hübner* und *Petermann* (Ann. **149**, 129; vergl. auch *Hübner*, Ann. **222**, 67, 166) liefert die durch Bromirung von Benzoësäure gewonnene (sog. Meta-) Brombenzoësäure (deren Bromatom in c, Carboxyl in a stehen möge) mit Salpetersäure zwei Nitrobrombenzoësäuren, $C_6H_3Br(NO_2)(CO_2H)$ (NO_2 etwa in b und f). Diese gehen durch nascirenden Wasserstoff in dieselbe (sog. Ortho-) Amidobenzoësäure, $C_6H_4(NH_2)(CO_2H)$, über (Reduction von NO_2 zu NH_2 und Rückwärtssubstitution). Da dieselbe Amidobenzoësäure entsteht, während doch die zwei Nitrogruppen in den beiden Nitrobrombenzoësäuren wegen der Verschiedenheit der letzteren an Stelle zweier verschiedenen Wasserstoffatome (b und f) sich befinden müssen, so folgt daraus, dass diese letzteren zu dem Wasserstoffatom a symmetrisch gebunden sind; d. h. ab = af.

2. In analoger Weise liefert die Oxybenzoësäure, welche aus der eben besprochenen Amidobenzoësäure darstellbar ist (die Salicylsäure), zwei Nitroderivate, $C_6H_3(OH)(NO_2)(CO_2H)$. Wenn man aber in diesen das Hydroxyl (was auf Umwegen möglich ist) gegen Wasserstoff ersetzt, so sind die entstehenden Nitrobenzoësäuren, $C_6H_4(NO_2)(CO_2H)$, identisch, also die Wasserstoffatome, welche durch NO_2 ersetzt sind, in symmetrischer Stellung zu a. Wenn man nun diese Nitrobenzoësäure zu Amidobenzoësäure, $C_6H_4(NH_2)(CO_2H)$, reducirt, so erhält man nicht die obige (Ortho-) Amidosäure ab, = af, sondern eine isomere. Die Nitrogruppen der Nitrosäuren können also nicht an der Stelle b = f, sondern müssen an Stelle zweier anderen Wasserstoffatome (etwa c und e) sich befinden, welche also gleichfalls zu a symmetrisch stehen; d. h. ac = ae (*Hübner*, Ann. **195**, 4 ff.).

Mithin sind zum Wasserstoffatom a zwei Paare von Wasserstoffatomen symmetrisch gebunden: ab = af; ac = ae. Als dritte Bindungsweise bleibt nunmehr nur die folgende übrig: ad; das sechste Wasserstoffatom d steht dem ersten (a) gegenüber in „vereinzelter" Stellung.

Vergl. „*Ladenburg*, Theorie der aromatischen Verbindungen", Braunschweig 1876; *Wroblewsky*, Ann. **168**, 153; **192**, 196; B. **8**, 573; **9**, 1055; **18**, Ref. 148.

Bei obigen Betrachtungen ist angenommen worden, dass beim Uebergang der einen Verbindung in die andere durch Austausch von Atomen oder Atomgruppen (NO_2 gegen NH_2, OH gegen H) dieser Austausch ohne gleichzeitigen Eintritt sog.

„molecularer Umlagerungen“ (s. S. 175) verlaufe. Man kann dies für eine Reihe von Reactionen, welche verhältnissmässig glatt und bei niedriger Temperatur verlaufen, unbedenklich annehmen, wie vielfache Erfahrung gezeigt hat. Die Fälle, wo moleculare Umlagerungen eintreten, sind bekannt.

Umlagerungen treten besonders bei höherer Temperatur ein; so entsteht durch Erhitzen des ortho-oxybenzoësauren (salicylsauren) Kalis auf 220° das Kalisalz der Para-Säure; die drei isomeren Brombenzolsulfosäuren, $C_6H_4Br(SO_3H)$, und die drei Bromphenole, $C_6H_4Br(OH)$, liefern beim Schmelzen mit Kali statt der drei zugehörigen Dioxybenzole, $C_6H_4(OH)_2$, nur dasjenige der Meta-reihe (Resorcin); die Ortho-Phenolsulfosäure, $C_6H_4(OH)SO_3H$, verwandelt sich beim Erhitzen in die Para-Säure u. s. f.

Derartige Reactionen sind wahrscheinlich durch eine successive Anlagerung und Abspaltung von Atomen oder Atomgruppen bedingt.

Ortho-, Meta-, Para-Biderivate.

So wie man die Monoderivate des Benzols in einander überführen kann (s. S. 321), so kann man auch aus einem Biderivat, z. B. $C_6H_4(NO_2)_2$, andere Biderivate, z. B. $C_6H_4(NH_2)_2$, darstellen. Da nun die Biderivate des Benzols jedesmal in drei isomeren Modificationen existiren, so ordnen sie sich nach ihrer Zusammengehörigkeit und Ueberführbarkeit in drei grosse Classen. Innerhalb jeder solchen Classe sind die einzelnen Glieder durch die verschiedensten Reactionen mit einander verbunden.

Diese drei Classen von Biderivaten nennt man — in Anlehnung an einen von *Körner* aus jetzt nicht mehr zutreffenden Gründen gemachten Vorschlag — Ortho-, Meta- und Para-Verbindungen, und bezeichnet sie kurzweg mit den Buchstaben o-, m- und p-. So ist z. B. o-Diamidobenzol dasjenige, welches aus o-Dinitrobenzol durch Reduction entsteht. Es lässt sich experimentell nachweisen (s. S. 329), dass die Ortho- und Metastellungen der Wasserstoffatome diejenigen sind, welche im Molecül paarweise vorhanden sind, während der Para-stellung keine symmetrische Stellung entspricht. Desgleichen sind zur weiteren Unterscheidung der Ortho- und Meta-Verbindungen experimentelle Anhaltspunkte vorhanden (s. S. 330).

Isomere Tri- etc. -derivate.

Von Triderivaten des Benzols, $C_6H_3X_3$, sind, wenn die drei Substituenten gleich sind, stets — wie bei den Biderivaten — drei Isomere bekannt, welche man aus theoretischen Gründen (S. 329) als v-, s- und a-Verbindungen unterscheidet.

Sind aber nur zwei der Substituenten gleich, so giebt es sechs, sind alle ungleich, zehn Isomere. Der Tetraderivate, $C_6H_2X_4$, giebt es bei gleichen Substituenten wiederum je drei, der Pentaderivate, C_6HX_5, und der Hexaderivate, C_6X_6, nur je eines (dem entsprechend, dass man sie umgekehrt als Di- oder Monoderivate eines ganz substituirten Benzols, resp. als ein solches selbst, auffassen kann). Sind die Substituenten ungleich, so sind viele Isomeriefälle bekannt.

Additionelle Derivate.

Das Benzol und seine Derivate sind, wenngleich meist weit schwerer als beispielsweise Aethylen, *additionsfähig*, und vermögen je nach den Bedingungen *zwei*, *vier* oder *sechs Atome Wasserstoff* oder *Chlor* oder *Brom* aufzunehmen. So bildet z. B. das Benzol bei anhaltender Behandlung mit Jodwasserstoff Hexahydrobenzol, C_6H_{12}; die Phtalsäuren, $C_6H_4(CO_2H)_2$, bilden Di-, Tetra- resp. Hexahydrophtalsäuren etc. Die entstandenen Hexahydroverbindungen vermögen nun nicht nur *keinen* Wasserstoff (Halogen etc.) mehr zu binden (s. hierzu S. 338), sondern *geben* sogar durch Oxydation die addirten Atome *wieder* ab. Analog verbindet sich das Benzolhexachlorid, $C_6H_6Cl_6$, in keiner Weise mehr mit Wasserstoff oder Chlor, spaltet vielmehr leicht 3 Mol. Chlorwasserstoff ab. Hierin unterscheiden sich die besprochenen Verbindungen sehr wesentlich von den Olefinen resp. deren Derivaten, mit denen sie isomer sind.

Den Benzolring in C_6H_6 bezeichnet *Baeyer* als einen „*tertiären*“, denjenigen in C_6H_{12}, Hexamethylen, als einen „*secundären*“ oder „*reducirten*“ Benzolring.

Die Wasserstoffadditionsproducte des Benzols und seiner Derivate unterscheiden sich von den nicht hydrirten Muttersubstanzen in fundamentaler Weise und nähern sich in ihrem Verhalten den Verbindungen der Fettreihe. Während der Benzolkern in diesen Muttersubstanzen einen hohen Grad von Beständigkeit besitzt, so dass z. B. Kaliumpermanganat in der Kälte denselben unangegriffen lässt, werden die Di- und Tetra-

hydroderivate in Sodalösung hierdurch sofort oxydirt, und ihre Fähigkeit, Halogen zu addiren, ist eine wesentlich gesteigerte. Sie entsprechen daher in ihren Eigenschaften den olefinischen Verbindungen der Fettreihe. Die Hexahydroverbindungen hingegen sind völlig analog den gesättigten Körpern der Fettreihe, sie sind, wie diese, in Sodalösung gegen Permanganat beständig und Halogene wirken substituirend, nicht addirend.

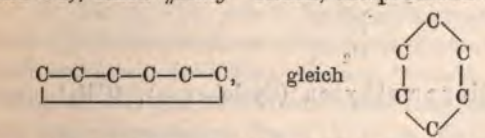
Analoge Verhältnisse zeigen sich bei den anderen Additionsproducten.

Constitution des Benzols; Benzoltheorie.

Die dermaligen Anschauungen über die Constitution des Benzols und seiner Derivate beruhen hauptsächlich auf der Benzoltheorie *Kekulé's* (1865), welche wegen der Eleganz, mit welcher sie die bekannten Thatsachen erklärt, fast allgemeine Anerkennung gefunden hat. Seit ihrer Aufstellung („*Kekulé*, Lehrbuch der organischen Chemie" II, 493; Ann. **137**, 129) ist dieselbe durch zahllose Untersuchungen weiter gestützt und begründet worden. Ihre Hauptpunkte sind die folgenden:

1. Die Gleichwerthigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols und die Existenz je dreier isomerer Biderivate wäre nicht verständlich, wenn man ihm nach Analogie der Fettkörper eine offene Kohlenstoff-atomkette zuschreiben wollte.

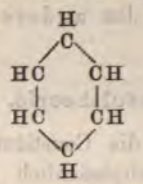
Die Forderung, dass die Wasserstoffatome des Benzols völlig gleichartig gebunden sein müssen, kann hingegen sofort erfüllt werden, wenn man annimmt, dass das erste und letzte Kohlenstoffatom der aus sechs Atomen bestehenden Kette völlig ebenso mit einander verbunden sind, wie alle anderen Atome unter einander; d. h. dass die Atome eine „*geschlossene Kette*" (s. S. 20 und 54), einen „*Ring*" bilden, entsprechend dem Schema:



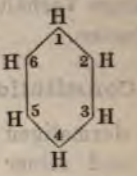
Da die Kohlenstoffatome bei dieser Bindungsweise alle gleichartig gruppirt sind, so können auch die sechs Wasserstoffatome von ihnen ganz symmetrisch gebunden werden.

2. Die weitere Bedingung, dass die aufzustellende Benzolformel die Existenz je dreier isomerer Biderivate erklärbar macht, wird nur dann erfüllt, wenn jedes Kohlenstoffatom ein Atom Wasserstoff bindet, also sechs CH-gruppen ringförmig zusammenhängen.

Bleibt zunächst die Frage ausser Betracht, wie die Kohlenstoffatome mit ihren jedesmaligen vierten Affinitäten zusammentreten, so erhält man für Benzol die schematische Formel:

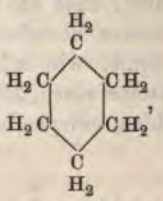


oder abgekürzt



Dieses „Sechseckschema" wird wegen der darin zum Ausdruck gelangenden völligen Symmetrie häufig benutzt.

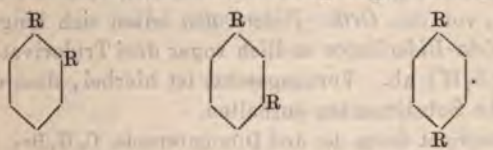
3. Zu der Anschauung, dass die Kohlenstoffatome des Benzols eine geschlossene Kette bilden, gelangt man auch auf Grund der S. 326 besprochenen Fähigkeit des Benzols und seiner Derivate, (bis zu) sechs Atome Wasserstoff oder Halogen aufzunehmen, aber nicht mehr. Es entstehen so Verbindungen von der Formel $C_6H_6X_6$ etc., also der empirischen Zusammensetzung substituirter Olefine, von denen sie sich aber charakteristisch durch ihre Unfähigkeit weiterer Wasserstoffaufnahme unterscheiden. Dies führt ungezwungen für das Hexahydrobenzol zu folgender Constitutionsformel:



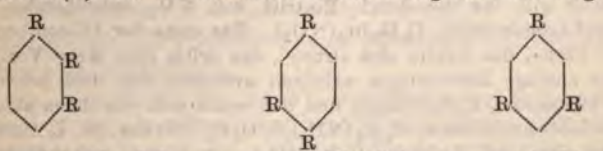
nach welcher es als Hexamethylen (Cyclohexan), $(CH_2)_6$, erscheint.

4. Das obige Benzolschema gestattet eine sehr einfache Erklärung der Thatsache, dass zu je einem Kohlenstoffatom (1) zwei Paare symmetrisch gebundener Kohlenstoffatome

(2 und 6, sowie 3 und 5) existiren, und dass eine Art von Stellung (1 zu 4) im Molecül nur einmal vorkommt. Die Existenz je dreier Biderivate erklärt sich somit gleichfalls sehr einfach; denn es erscheinen nur folgende drei Arten von Biderivaten möglich: 1. solche, deren Substituenten (R) an „benachbarte" Kohlenstoffatome (1,2 = 1,6), 2. solche, deren Substituenten an zwei durch ein drittes „getrennte" Kohlenstoffatome (1,3 = 1,5), und 3. solche, deren Substituenten an zwei „gegenüberstehende" Kohlenstoffatome (1 und 4) gebunden sind. Man bezeichnet diese drei Arten von Isomerien kurzweg folgendermaassen:



Ferner findet die Existenz isomerer Tri- etc. -derivate des Benzols durch das Benzolschema sehr einleuchtende Erklärung. Bei gleichen Substituenten (R) sind für die Triderivate z. B. folgende Fälle möglich:



Stellung: „vicinal" = [v] „benachbart" „asymmetrisch" = [a] „getrennt" „symmetrisch" = [s].

Charakterisirung der Ortho-, Meta- und Para-Biderivate. Ortsbestimmung.

1. Die o-, m- und p-Verbindungen sind innerhalb jeder einzelnen Classe durch ihre genetische Zusammengehörigkeit (s. S. 325) charakterisirt.

2. Die S. 324, sub 1. besprochene, aus den zwei Nitro-(meta-)brombenzoësäuren entstehende Amidobenzoësäure (Sm.-P. 145°) gehört in die Classe der sog. Ortho-, die daselbst sub 2. erwähnte, aus den zwei Nitro-(ortho-)oxybenzoësäuren darstellbare Amidobenzoësäure (Sm.-P. 174°) in die Classe der sog. Meta-Verbindungen. Folglich sind die *Ortho-* wie die *Meta*-Stellungen *solche, welche sich im Molecül zweimal finden*, entsprechend der Bezeichnung S. 324: ab = af, ac = ae. Daher ist die dritte,

den beiden obigen isomere Amidobenzoësäure (Sm.-P. 187°) eine Paraverbindung, und ebenso jedes durch glatte Reaction aus ihr darstellbare oder in sie überführbare andere Biderivat.

Hierdurch sind die *Para-Biderivate* charakterisirt als *diejenigen, deren Substituenten-Stellung* (ad, S. 324) *sich im Benzolmolecül nur einmal findet.*

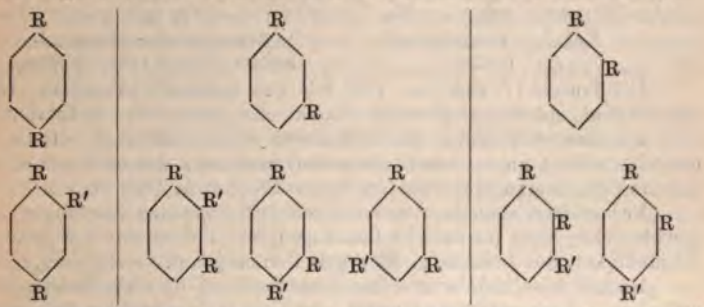
3. *Unabhängig von der Theorie* lassen sich die o-, m- und p-Verbindungen experimentell noch weiter charakterisiren. Von den *Para-Biderivaten* leitet sich durch Ersetzung eines dritten Wasserstoffatoms gegen einen Substituenten stets *nur ein einziges* Triderivat, von den *Ortho-Biderivaten* leiten sich hingegen *zwei*, von den *Meta-Biderivaten* endlich sogar *drei* Triderivate ($C_6H_3R_3$ oder $C_6H_3R_2R'$) ab. Vorausgesetzt ist hierbei, dass die Biderivate gleiche Substituenten enthalten.

So entspricht einem der drei Dibrombenzole, $C_6H_4Br_2$, dem festen, Sm.-P. 89°, nur ein einziges Tribrombenzol, $C_6H_3Br_3$; einem anderen, Sm.-P. — 1°, S.-P. 224°, hingegen entsprechen zwei, und dem dritten (flüssig, S.-P. 219°) drei verschiedene Tribrombenzole (*Körner*). Das Gleiche gilt für die durch Eintritt von NO_2 entstehenden (sechs) Nitrodibrombenzole, $C_6H_3Br_2(NO_2)$. Das erste der Dibrombenzole ist eine Para-, das zweite eine Ortho-, das dritte eine Meta-Verbindung. Ganz analoge Beziehungen existiren zwischen den drei isomeren Diamidobenzolen, $C_6H_4(NH_2)_2$, und den sechs sich von ihnen ableitenden Diamidobenzoësäuren, $C_6H_3(NH_2)_2(CO_2H)$ (*Griess*, B. 7, 1223); zwischen den drei Xylolen, $C_6H_4(CH_3)_2$, und den sechs Nitroxylolen (*Nölting*, B. 18, 2687), sowie zwischen den drei Phtalsäuren, $C_6H_4(CO_2H)_2$, und den sechs Oxyphtalsäuren, $C_6H_3(OH)(CO_2H)_2$. Stellt man die eine gleiche Anzahl von Triderivaten liefernden Biderivate zusammen, so findet sich, dass sie auch jedesmal ein und derselben (o-, m-, p-) Classe angehören, also in einander überführbar sind.

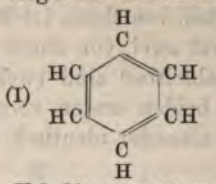
4. Bei der grossen Uebereinstimmung zwischen den Thatsachen und der Theorie bezüglich der Existenz isomerer Bi- etc. -derivate hat die Aufgabe einen grossen Reiz gewonnen, zu ermitteln, welche der drei Bindungsarten 1,2 (= 1,6), 1,3 (= 1,5) und 1,4 den Ortho-, den Meta- und den Para-Biderivaten zukommt („*Ortsbestimmung*").

Diese Aufgabe ist zunächst bezüglich der *Para*-Verbindungen einfach zu lösen. Das Kohlenstoffatom 4 nimmt zum Kohlenstoffatom 1 eine vereinzelte Stellung ein, d. h. es existirt kein symmetrisch zu 4 an 1 gebundenes Kohlenstoffatom. Daher sind die Para-Verbindungen = 1,4-Verbindungen.

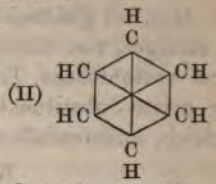
5. Ferner lässt sich aus dem Benzolschema leicht ableiten und ist aus der folgenden Zusammenstellung ohne Weiteres ersichtlich, dass, bei gleichen Substituenten, von einem 1,4-Biderivat nur ein einziges, von einem 1,2-Derivat zwei, von einem 1,3-Derivat drei verschiedene Triderivate ableitbar sind (welche, im Fall der dritte Substituent von den beiden ersten verschieden, alle ungleich, anderenfalls z. Th. mit einander identisch sind):


R
R
R

nur in symmetrischer Art erfolgen. Es kommen hierüber hauptsächlich folgende Vorstellungen in Betracht:

(I) 

Kekulé's Benzolformel 1865

(II) 

Centrale oder Diagonalformel (*Claus* 1867; *Körner*).

Die Formel (I) steht an sich mit den meisten Thatsachen, Bildungsweisen, Additionsreactionen etc. in sehr guter Uebereinstimmung.

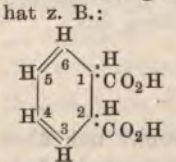
Indessen erscheinen hiernach zwei Ortho-Biderivate (1 an 2 doppelt, oder 1 an 6 einfach gebunden) möglich, während nur eines existirt (vgl. hierzu *Kekulé's Oscillationstheorie*, A. **162**, 86).

Ferner lässt sich die Annahme von drei doppelten Bindungen im gewöhnlichen Sinn (olefinische Bindungen) nicht wohl mit der grossen Beständigkeit des Benzols, z. B. gegen Permanganat, vereinbaren.

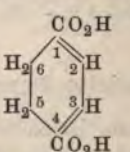
Nach Formel (II) würde das Benzolmolekül drei Parabindungen enthalten. Auch sie steht, wie I, an sich in genügender Uebereinstimmung mit den Bildungsweisen, Eigenschaften und Abbaureactionen der Benzolderivate.

Man hat mehrfach versucht, zwischen den obigen Benzolformeln durch Untersuchung der *physikalischen* Constanten eine Entscheidung zu treffen, indessen vergeblich, indem die thermischen Constanten (*J. Thomson*) auf lauter einfache, die optischen hingegen (*Brühl*) auf drei Doppelbindungen schliessen lassen.

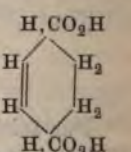
Die experimentelle Untersuchung der chemischen Verhältnisse, unter besonderer Berücksichtigung der hydrirten Benzolderivate [vgl. *Ad. Baeyer*, A. **245**; **251**; **256**; **258**; **269**, 176; **278**, 88; s. a. *Bamberger*, A. **257**, 1], hat nun gezeigt, dass sobald durch Zuführung zweier einwerthigen Atome ein reducirter Benzolring entstanden, gewissermaassen „das Gleichgewicht gestört" ist, auch (s. a. S. 327) eine sprunghafte Aenderung der Eigenschaften eingetreten ist; die entstandenen Substanzen zeigen völlig olefinischen Charakter und somit sind in ihnen gewöhnliche Aethylenbindungen anzunehmen. Man hat z. B.:

(I) 

Dihydrophtalsäure

(II) 

Dihydroterephtals.

(III) 

Tetrahydroterephtals.

Auch der *Ort* dieser Doppelbindungen hat sich als bestimmbar erwiesen; zur Bezeichnung wird dem Namen der Substanz ein *Δ* mit

der Ziffer jenes Kohlenstoffatoms vorgesetzt, von welchem im Sinne der Nummerirung die Doppelbindung ausgeht (A. **245**, 111). Obigen Formelbildern entsprechen die Namen:

(I) = Δ 3,5-Dihydrophtalsäure, (II) = Δ 1,3-Dihydroterephtalsäure, (III) = Δ 5-Tetrahydroterephtalsäure.

Weiteres s. unter: hydrirte Phtalsäuren.

*Para*bindungen sind bei den Hydrirungsproducten der Benzolderivate (wenigstens der einfacheren) unbekannt, wie daraus hervorgeht, dass Brom sich nie in Para-, sondern in Orthostellung addirt. Mit diesen Resultaten stehen auch die thermischen und optischen Constanten im Einklang [*Stohmann*, J. pr. Ch. [2], **43**, 1, 538; **48**, 447; *Brühl*, B. **27**, 1065].

Ueber etwaige Parabindungen in der Terpenreihe: B. **27**, 1916.

Für die Constitution des nicht hydrirten Benzolkerns sind diese Verhältnisse indess nicht ohne Weiteres maassgebend. Nach der schliesslichen Wasserstoffentziehung ist der olefinische (lockere) Charakter der beiden Doppelbindungen nur in wenigen Fällen erhalten geblieben, in anderen hingegen völlig verloren gegangen. Daraus folgt, dass die *Constitution des Benzolkerns anscheinend nicht in allen Benzolderivaten die gleiche*, sondern von der Natur und Stellung der Substituenten abhängig ist, indem diese die Festigkeit des Benzolrings wesentlich beeinflussen. In den lockersten Benzolderivaten, z. B. dem Phloroglucin (s. d.), können drei Doppelbindungen angenommen werden, welche nur wenig fester sind als diejenigen der Fettreihe; die *Kekulé*'sche Formel dürfte für sie ein zutreffendes Symbol bilden. In den festesten Verbindungen, z. B. dem freien Benzol und dessen Carbonsäuren, treten olefinische Bindungen gar nicht in Erscheinung; die vierte Affinität der Kohlenstoffatome ist für unsere Wahrnehmung verschwunden. Dieser Zustand des Benzolkerns findet besser in der *Claus*'schen Formel seinen Ausdruck, mit der einschränkenden Annahme, dass nach Aufhebung einer Parabindung die beiden anderen nicht als solche bestehen bleiben, sondern in olefinische übergehen. Vgl. *Ad. Baeyer*, B. **23**, 1285. Aehnliches gilt vielleicht für Pyridin, Thiophen etc. Vgl. zur vorliegenden Frage weiter A. **274**, 331; **279**, 1.

Centrische Formel. An Stelle der Diagonalformel ist öfters die „centrische" Formel (*Armstrong*, *Baeyer*) discutirt worden, nach welcher die jedesmaligen vierten Kohlenstoffaffinitäten sich nicht in Parabindungen absättigen, sondern nur als nach innen gerichtete Kräfte erscheinen, ohne dass etwas über die Art ihrer gegenseitigen Absättigung ausgedrückt wird.

Weitere Benzolformeln: Nach *Dewar* wäre 1 an 4 einfach, ferner 2 an 3, desgl. 5 an 6 doppelt gebunden; nach *Ladenburg* bestände je eine Bindung zwischen 1 und 4, 2 und 6, und 3 und 5 (Prismenformel, *Ladenburg*, l. c.; A. **172**, 331; B. **23**, 1007; vgl. hierzu *Baeyer*, B. **19**, 1797).

Neuerdings ist auch für gewisse den Benzolderivaten nahestehende Verbindungen eine Constitution wahrscheinlich geworden, nach welcher

zwei Para-Kohlenstoffatome gleichsam brückenartig durch eine Methylengruppe mit einander verbunden sind. Siehe Methylendihydrobenzoësäure, Tropiliden und Terpene.

Substitutionsregelmässigkeiten und Einfluss der Substituenten auf einander.

1. Ein mehrwerthiges Element ersetzt in einem einzigen Benzolkern nie mehrere Wasserstoffatome gleichzeitig. Verbindungen wie $C_6H_4{=}O$ oder $C_6H_3{\equiv}N$ sind nicht bekannt.

2. Bei der Bildung von Biderivaten etc. entstehen meist gleichzeitig mehrere Isomere, und zwar gewöhnlich eines in überwiegender Menge. Die Stellung des neuen Substituenten ist von der Natur des (oder der) bereits vorhandenen abhängig. So liefert Nitrobenzol beim Chloriren wesentlich Meta-Nitrochlorbenzol, Chlorbenzol aber beim Nitriren wesentlich Para-Nitrochlorbenzol. Ueberhaupt bilden sich durch den Eintritt von Chlor, Brom, Jod, NO_2, SO_3H in Chlor-, Brom-, Jod-benzol, Phenol, Anilin und Toluol stets hauptsächlich die *Para-*, daneben oft *Ortho-*, nur selten Meta-Verbindungen. Hingegen nehmen Cl, Br, J, NO_2, SO_3H zu einer vorhandenen NO_2, SO_3H- oder CO_2H-gruppe vorwiegend (oder fast ausschliesslich) die *Meta*-stellung ein. Eine hierfür abgeleitete Regel s. B. 25, R. 672.

3. Durch den Eintritt von (negativen) Nitrogruppen oder Halogenatomen wird der Säurecharakter des Phenols, d. h. die negative Natur des Phenyls, s. S. 322, erhöht, der basische Charakter von Amidoverbindungen herabgesetzt oder aufgehoben. Die feste Bindung von Halogen oder Amid an den Benzolkern wird hierdurch gelockert, so dass diese Substituenten leichter (z. B. gegen Hydroxyl) austauschbar werden (vergl. Trinitrochlorbenzol, Trinitrophenol, Trinitroanilin).

Die Intensität der bezüglichen Beeinflussung ist von der Stellung des neu eintretenden Substituenten abhängig; so gehen Ortho- und Parachlor- [oder -brom-]nitrobenzol, $C_6H_4Cl(NO_2)$, durch Erhitzen mit Kalilösung auf 120° in die entsprechenden Nitrophenole, $C_6H_4(OH)(NO_2)$, mit Ammoniak auf 100° in die zugehörigen Nitraniline, $C_6H_4(NH_2)(NO_2)$, über, während Meta-chlor- (und -brom-) nitrobenzol nicht reagiren. Analog tauscht unter den Dinitrobenzolen die o-Verbindung durch kochendes Natron eine Nitrogruppe gegen Hydroxyl aus, die anderen nicht.

4. Bei o-o-disubstituirten Benzolcarbonsäuren (deren beide zur Carboxylgruppe benachbarten Stellungen durch CH_3, OH, F, Cl, NO_2, Br oder J besetzt sind) wird die Esterificirung durch alkoholische Salzsäure sowohl, als umgekehrt die Verseifung des gebildeten Esters in mit dem Atom- (resp. Molecular-) Gewicht der Substituenten steigendem

Maasse erschwert. Das Hinderniss scheint in der stereochemischen Raumerfüllung der Substituenten zu liegen (Esterregel, *V. Meyer*, B. **27**, 1586; **29**, 842).

Weitere Isomerien der Benzolderivate.

1. Die Isomerie der Bi-, Tri- etc. -derivate ist S. 325 ff. besprochen worden. Man nennt sie „*Ortsisomerie*“ oder „Kernisomerie“.

2. Wenn ein Substituent das eine Mal in den Benzolkern, das andere Mal in eine Seitenkette (s. S. 320) tritt, so hat man die sogenannte „*gemischte Isomerie*“, z. B.:

$C_6H_4Cl—CH_3$ und $C_6H_5—CH_2Cl$; $C_6H_4(CH_3)_2$ und $C_6H_5(CH_2.CH_3)$.
Monochlortoluol — Benzylchlorid — Xylol — Aethylbenzol

3. Sind die Seitenketten isomer, so spricht man von „*Seitenkettenisomerie*“, z. B.:

$C_6H_5—CH_2—CH_2—CH_3$ und $C_6H_5—CH(CH_3)_2$.
Normal- — Isopropylbenzol

4. Sind die Atome in den Seitenketten — auch solchen, welche durch Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff gebildet sind — ungleich vertheilt, so hat man „*Metamerie*“ im engeren Sinne, z. B.:

$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CO_2.C_2H_5\end{matrix}$ und $C_6H_4<\begin{matrix}O.C_2H_5\\CO_2H\end{matrix}$.
Salicylsäureäthylester — Aethylsalicylsäure

5. Ueber stereochemische Isomerie bei Benzolderivaten, z. B. den Hydrophtalsäuren, s. d. und *Baeyer*, A. **251**, 258.

Vorkommen der Benzolderivate.

Manche Benzolderivate kommen in der Natur vor, so Bittermandelöl, Benzoësäure, Salicylsäure, andere entstehen bei der **trockenen Destillation** organischer Substanzen, speciell der **Steinkohlen.**

Die *trockene Destillation* der *Steinkohlen* liefert: a) Gase (Leuchtgas); b) Gaswasser (Ammoniaksalze etc.); c) Theer; d) Koks.

Der **Theer** enthält:

a) Fettkohlenwasserstoffe (in geringer Menge).

b) Aromatische Kohlenwasserstoffe, darunter besonders:

Benzol . . . . C_6H_6	Durol u. Isom. $C_{10}H_{14}$	Fluoren . . . $C_{13}H_{10}$
Toluol . . . . C_7H_8	Styrol . . . . C_8H_8	Anthracen . . $C_{14}H_{10}$
o-, m-, p-Xylol . C_8H_{10}	Naphtalin . . . $C_{10}H_8$	Phenanthren . $C_{14}H_{10}$
Mesitylen . . . C_9H_{12}	Diphenyl . . . $C_{12}H_{10}$	Pyren . . . . $C_{16}H_{10}$
Pseudocumol . C_9H_{12}	Acenaphten . . $C_{12}H_{10}$	Chrysen . . . $C_{18}H_{12}$

c) Andere neutrale Körper, z. B. Alkohol; Aceton; Benzonitril; Cumaron, C_8H_6O, und Carbazol, $C_{12}H_9N$.

d) Phenole, z. B.:

Phenol oder Carbolsäure . . C_6H_6O; o-, m-, p-Kresol . . . C_7H_8O.

e) Basen:

Pyrrol . . . . C_4H_5N	Anilin . . . . . C_6H_7N	Acridin . . . $C_{13}H_9N$
Pyridin(u.Hom.) C_5H_5N	Chinolin(u.Hom.) C_9H_7N	

(Siehe „*Schultz*, Chemie des Steinkohlentheers", Braunschweig 1886.)

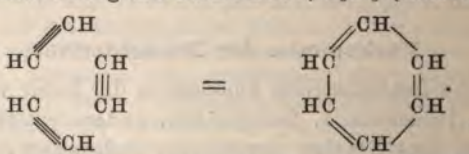
Die Hexahydroverbindungen der Kohlenwasserstoffe C_6H_6, C_7H_8, C_8H_{10} (m- und p-), C_9H_{12} (s- und a-) sind neben anderen Kohlenwasserstoffen in den meisten Erdölsorten, zumal im kaukasischen, nachgewiesen worden (J. pr. Ch. (2) **45**, 561; vgl. S. 53).

Das amerikanische Erdöl enthält z. B. 0,2 Proc. C_9H_{12}.

Bildungsweisen der Benzolderivate.

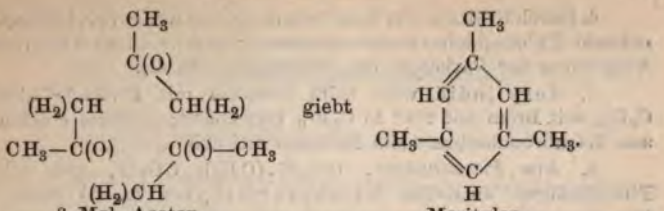
Die Benzolderivate entstehen aus den Fettkörpern nur durch eine verhältnissmässig geringe Zahl von Reactionen.

1. So liefern viele Methanderivate (z. B. Alkohol) beim Durchleiten ihrer Dämpfe durch *glühende Röhren* ein Gemisch von Benzolderivaten. Das Acetylen, C_2H_2, polymerisirt sich bei beginnender Rothgluth zu Benzol, C_6H_6 (*Berthelot*):



Analog liefert das Allylen, C_3H_4, beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure Mesitylen, C_9H_{12}, = 1, 3, 5-Trimethylbenzol, $C_6H_3(CH_3)_3$; das homologe Crotonylen, C_4H_6, giebt Hexamethylbenzol, $C_{12}H_{18}$, $= C_6(CH_3)_6$; Bromacetylen und Jodacetylen polymerisiren sich unter dem Einfluss des Lichts zu Tribrom- resp. Trijodbenzol, Propargylsäure zu Trimesinsäure u. s. f.

2. *Ketone* bilden durch Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure unter Condensation (s. S. 151) Benzolkohlenwasserstoffe, z. B. das Aceton Mesitylen (*Kane* 1838), das Aethylmethylketon Triäthylbenzol etc.:

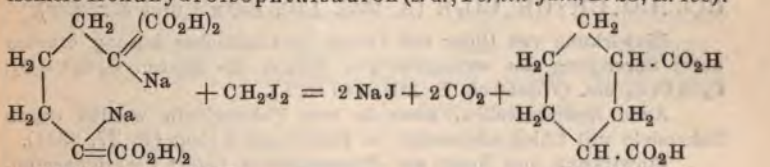


3 Mol. Aceton — Mesitylen

Diese Synthese beruht darauf, dass aus der verdreifachten Atomgruppe —CO—CH_2— unter Austritt dreier Molecüle Wasser ein Benzolkern sich bildet. Ueber den Reactionsverlauf s. a. B. **29**, 958.

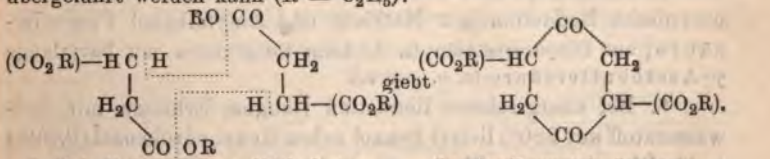
3. In analoger Reaction werden gewisse 1,2-*Diketone*, *Aldehydsäuren* und *Ketonaldehyde* durch condensirende Mittel in Benzolderivate verwandelt; so geht das Diacetyl, CH_3—CO—CO—CH_3 (2 Mol.), durch Alkali in Xylochinon (*v. Pechmann*, B. **21**, 1411), und in ähnlicher Weise β-Oxyacrylsäureester in Trimesinsäure(ester) über (*Claisen*, B. **20**, 2930). Aus *1,5-Diketonen*, z. B. Methylenbisacetessigester, entstehen durch Salzsäure wie durch Alkali Ketotetrahydrobenzolderivate, die dann leicht zu Benzolabkömmlingen dehydrogenisirt werden können (*Knövenagel*, A. **281**, 36; **288**, 321; s. a. B. **26**, 876).

4. Durch Einwirkung von Methylenjodid auf die Natriumverbindung des Pentantetracarbonsäureesters entstehen zwei stereoisomere Hexahydroisophtalsäuren (s. d.; *Perkin jun.*, B. **25**, R. 159):



Natriumverbindung der Pentantetracarbonsäure — Hexahydroisophtalsäure

5. Durch Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäurediäthylester (*Herrmann*, A. **211**, 306; B. **16**, 1411, oder auf Bromacetessigester, *Duisberg*) entsteht der sog. „*Succinylbernsteinsäureester*“ (s. d.), welcher ein „Diketohexamethylendicarbonsäureester“ ist und leicht in Dioxyterephtalsäureester (s. d.) und in Hydrochinon (s. d.) übergeführt werden kann (R = C_2H_5):



2 Mol. Bernsteinsäurediäthylester — Succinylbernsteinsäureester

6. Durch Erhitzen von Natriummalonsäureester, $CHNa(CO_2R)_2$, entsteht Phloroglucintricarbonsäureester; daraus durch Verseifung und Abspaltung der Carboxyle das Phloroglucin (s. d.).

7. Hexyljodid wird beim Erhitzen mit Dreifach-Chlorjod in C_6Cl_6, mit Brom auf 260° in C_6Br_6 verwandelt; letzteres entsteht auch aus Tetrabrommethan beim Erhitzen auf 300°.

8. Aus *Pimelinsäure*, $CO_2H.(CH_2)_5.CO_2H$, und alkylirten Pimelinsäuren entstehen Ketohexamethylen (s. d.) bezw. dessen Homologe auf ganz analogem Wege, wie Ketopentamethylen aus Adipinsäure (S. 310); A. **275**, 361; **278**, 100. B. **28**, 781; **29**, 729.

9. Aus γ-Acetobuttersäureäthylester entsteht mittelst Natriumäthylat *Dihydroresorcin* (s. d.; B. **28**, 2348):

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2—CO.OC_2H_5\\CH_2—CO—CH_3\end{matrix} = CH_2<\begin{matrix}CH_2—CO\\CH_2—CO\end{matrix}>CH_2 + HOC_2H_5.$$

10. Oxydation von Graphit oder Holzkohle durch Kaliumpermanganat führt zu *Mellithsäure*, $C_6(CO_2H)_6$.

11. Das aus Kohlenoxyd und Kalium gebildete Kohlenoxydkalium ist die Kaliumverbindung des *Hexaoxybenzols* (s. d.).

Umgekehrt gehen Benzolderivate in Fettkörper über:

1. Benzol zerfällt beim Durchleiten durch glühende Röhren z. Th. rückwärts in Acetylen.

2. Durch Chlorsäure wird Benzol oxydirt zu „Trichlorphenomalsäure“, gleich β-Trichloracetylacrylsäure, $CCl_3.CO.CH:CH.CO_2H$ (A. **223**, 170, *Kekulé* und *Strecker*).

Einwirkung von Chlor auf Phenol in alkalischer Lösung erzeugt unter Sprengung des sechsgliedrigen Ringes die Säuren $C_6H_5Cl_3O_4$; $C_6H_5ClO_4$ etc. (*Hantzsch*, B. **20**, 2780 u. f.).

Auch Brenzcatechin, Resorcin und Phloroglucin werden durch Behandeln mit Chlor schliesslich in Fettkörper zerlegt (B. **27**, 3364).

Einwirkung von Brom auf Bromanilsäure liefert Perbromaceton.

3. Einwirkung von salpetriger Säure auf Brenzcatechin führt zu Dioxyweinsäure (s. S. 256), von Permanganat auf Phenol zu inactiver Weinsäure und Oxalsäure (*Döbner*, B. **24**, 1753).

4. Oxydationsmittel, welche den Benzolring zu sprengen vermögen, bilden Kohlensäure, Ameisensäure und Essigsäure.

5. Aus Salicylsäure und aus Anthranilsäure erhält man durch energische Reduction mit Natrium und Amylalkohol Pimelinsäure; aus Dihydroresorcin (s. d.) beim Ueberhitzen mit Barytlauge γ-Acetobuttersäure (s. o. sub 9.).

6. Bei energischster Reduction (langem Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 280°) liefert Benzol neben Hexahydrobenzol (S. 326) unter Ringsprengung Hexan (*Berthelot*; vgl. A. **278**, 88).

XVII. Benzolkohlenwasserstoffe.

A. Gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Uebersicht: (.....) = S.-P.; [.....] = Sm.-P.

C_6H_6	C_6H_6 *Benzol* (80°)			
C_7H_8	$C_6H_5(CH_3)$ *Toluol* (110°)			
C_8H_{10}	$C_6H_4(CH_3)_2$ *Xylole* (3) o-: (142°), m-: (137°), p-: (137°)	$C_6H_5(CH_2 \cdot CH_3)$ Aethylbenzol (134°)		
C_9H_{12}	$C_6H_3(CH_3)_3$ Trimethylbenzole (3) s = *Mesitylen* (163°) a = *Pseudocumol* (169°) v = Hemellithol (175°)	$C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$ Aethylmethyl-benzole (3), *Aethyltoluole* (z. B. 162°)	$C_6H_5(C_3H_7)$ Propylbenzole 1. Normal-P. (157°) 2. Isopropylb. (153°) = *Cumol*	
$C_{10}H_{14}$	$C_6H_2(CH_3)_4$ Tetramethyl-benzole (3): s = *Durol* [79°] (190°) a = Isodurol (195°) v = Prehnitol [— 4°] (204°)	$C_6H_3(CH_3)_2(C_2H_5)$ Aethyldimethyl-benzole (6 Isomere mögl.)	$C_6H_4(C_2H_5)_2$ Diäthylben-zole (3) (181 — 184°) $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$ *Cymol* (176°; 6 Isomere mögl.)	$C_6H_5(C_4H_9)$ Butylbenzole (4 mögl.) (167 — 180°)
$C_{11}H_{16}$	$C_6H(CH_3)_5$ Pentamethylbenzol [51°] (231°); $C_6H_5(C_5H_{11})$ Amylbenzol etc.			
$C_{12}H_{18}$	$C_6(CH_3)_6$ Hexamethylbenzol [164°] (264°); $C_6H_3(C_2H_5)_3$ Triäthylbenzol etc.			
$C_{14}H_{22}$	$C_6H_5(C_8H_{17})$ Octylbenzol; $C_6H_2(C_2H_5)_4$ Teträthylbenzol;			
$C_{18}H_{30}$	$C_6(C_2H_5)_6$ Hexaäthylbenzol [126°] (305°).			

Die Benzolkohlenwasserstoffe sind farblose Flüssigkeiten (Durol, Penta-, Hexamethylbenzol sind krystallisirt), welche in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich sind und unzersetzt destilliren. Sie besitzen einen eigenthümlichen, z. Th. angenehm ätherischen Geruch und brennen mit stark russender Flamme. Im Steinkohlentheer sind von ihnen ausser Benzol dessen Methylderivate Toluol, die drei Xylole, Aethylbenzol, die drei Trimethylbenzole und zwei Tetramethylbenzole nachgewiesen worden.

Bildungsweisen: 1. Durch Behandlung eines Gemisches von *bromirtem* Kohlenwasserstoff und *Jod-* (oder Brom-) *alkyl* mit *Natrium* in ätherischer Lösung (*Fittig*'sche Reaction, Ann. **131**, 303, analog der *Wurtz*'schen Reaction, S. 45):

$C_6H_5Br + CH_3J + 2Na = C_6H_5.CH_3 + NaJ + NaBr$;

$C_6H_4(Br)CH_3 + C_3H_7J + 2Na = C_6H_4(C_3H_7)(CH_3) + NaJ + NaBr$ etc.

2. Durch Einwirkung von *Chlormethyl* auf *Benzol* oder seine Homologen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (*Gustavson*, sog. Reaction von „*Friedel* und *Crafts*"):

$$C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_5CH_3 + HCl;$$

$$C_6H_6 + 2CH_3Cl = C_6H_4(CH_3)_2 + 2HCl, \text{ u. s. f.}$$

Diese Reaction ist wie die vorige sehr allgemeiner Anwendung fähig. Man kann durch sie im Benzol der Reihe nach alle Wasserstoffatome gegen Methyl ersetzen. Auch die Cetylgruppe $C_{16}H_{33}$ ist so noch einführbar. Hierbei entstehen intermediär Verbindungen wie $Al_2Cl_5(C_6H_5)$ etc.

Aehnlich dem Aluminiumchlorid wirken auch Aluminiumspäne und Quecksilberchlorid, ferner Chlorzink oder Eisenchlorid; ähnlich dem Chlormethyl Chloräthyl etc.; ferner Chloroform (s. Triphenylmethan) und Säurechloride (siehe Ketone). S. B. **14**, 2624; B. **16**, 1744; Ann. chim. phys. [6], **1**, 419.

Das Aluminiumchlorid hat ausser dieser synthetischen auch eine „*zersplitternde*" („differenzirende", „*destructive*") Wirkung auf die Homologen des Benzols, z. B. verwandelt es Toluol z. Th. in Benzol und Xylol u. s. f. (B. **17**, 2816; **18**, 338 und 657; **27**, 3235). Eine ähnliche Wirkung übt concentrirte Schwefelsäure öfters aus.

Verwandt mit der *Friedel-Crafts*'schen Reaction ist die *Zincke*'sche Zinkstaubreaction (s. Diphenylmethan).

Auch Alkohole vermögen statt ihrer Halogenester öfters bei Gegenwart von Chlorzink oder Vitriolöl analog in Reaction zu treten:

$$C_6H_6 + C_4H_9.OH = C_6H_5.C_4H_9 + H_2O.$$

2a. In ähnlicher Weise tritt **N.-Hexylen** mit Benzol durch Vitriolöl direct zu Hexylbenzol zusammen.

3. Die Benzolkohlenwasserstoffe entstehen aus ihren *Carbonsäuren* durch Destillation mit Natronkalk:

$$C_6H_5CO_2H = C_6H_6 + CO_2;$$
$$C_6H_4(CH_3)CO_2H = C_6H_5.CH_3 + CO_2.$$

4. Aus *Sulfosäuren* (S. 322) durch Abspaltung der Sulfogruppe:

$$C_6H_3(CH_3)_2SO_3H + H_2O = C_6H_4(CH_3)_2 + H_2SO_4.$$

Man kann dieselbe durch trockene Destillation, oder Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 180°, mit concentrirter Phosphorsäure (B. 22, R. 577), oder Destillation der Ammoniaksalze (*Caro*), Behandeln mit überhitztem Wasserdampf [z. B. bei Gegenwart von etwas concentrirter Schwefelsäure (*Armstrong, Kelbe*)] etc. bewirken.

5. Aus den *Amidoverbindungen* durch Ueberführung in Diazoverbindungen (s. d.), und Kochen derselben mit absolutem Alkohol oder alkalischer Zinnoxydullösung (B. 22, 587).

6. Durch Destillation der *Phenole* (auch Ketone) mit Zinkstaub.

7. *Synthesen* s. a. o. Auch die S. 46 besprochenen Methoden zur Synthese von Paraffinen können gelegentlich Anwendung finden (siehe Propylbenzol).

Isomerien und Constitution. Die Uebersicht S. 339 zeigt, dass die Benzolkohlenwasserstoffe von C_8H_{10} an in vielen *isomeren* Modificationen vorkommen. So ist den (3) Xylolen isomer das Aethylbenzol, den (3) Trimethylbenzolen sind die (3) Aethylmethylbenzole und die (zwei) Propylbenzole isomer. Ferner sind Durol und Cymol isomer, u. s. f.

Die *Constitution* dieser Kohlenwasserstoffe ergiebt sich sehr einfach aus ihren Bildungsweisen. Ein nach *Friedel-Crafts* mittelst Methylchlorid gewonnener Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$ z. B. kann nur ein Tetramethylbenzol sein. Desgleichen wird ein Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{14}$, den man aus Brombenzol, Butylbromid und Natrium dargestellt hat, ein Butylbenzol, ein solcher aus p-Bromtoluol, N.-Propyljodid und Natrium ein p-Propyltoluol (p-Methyl-normalpropylbenzol) sein u. s. f. Die Synthese entscheidet also über die Constitution.

Je nach der Zahl der kohlenstoffhaltigen Seitenketten wird ein Benzolkohlenwasserstoff durch Oxydation in Benzolmono-, oder -di-, oder -tri- etc. -carbonsäure [Benzoësäure, $C_6H_5.CO_2H$; o-, m-, p-Phtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$; etc.] übergeführt (s. f. S.). Hierdurch ist ein weiteres Mittel zur Feststellung der Constitution der betreffenden Verbindungen gegeben.

Wenn z. B. ein Kohlenwasserstoff C_9H_{12} bei der Oxydation eine Benzoltricarbonsäure, $C_6H_3(CO_2H)_3$, liefert, so muss er drei Seitenketten

enthalten, d. h. ein Trimethylbenzol sein; entsteht aber bei der Oxydation eine Phtalsäure, so kann er nur ein Aethylmethylbenzol sein. Da das Cymol durch Oxydation die Para- (Tere-)phtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$, liefert, so müssen in ihm die beiden Seitenketten zu einander die Parastellung einnehmen u. s. f.

Die jedesmaligen Isomeren sind einander physicalisch sehr ähnlich; z. B. liegen ihre Siedepunkte meist sehr nahe bei einander (s. Uebersicht). Die Orthoderivate sieden oft um etwa 5^0, die Metaderivate um 1^0 höher als die Paraverbindungen (Genaueres: B. 19, 2513). Der Siedepunkt ist um so höher, je mehr Methylgruppen vorhanden sind (vergl. hierzu S. 33).

Verhalten. 1. Die Benzolkohlenwasserstoffe sind in der Regel leicht *nitrirbar* und *sulfurirbar* (s. S. 321 ff.), und zwar kann man meist je nach den Bedingungen sowohl Mono- wie auch Di-, selbst Triderivate darstellen. Nur die Wasserstoffatome des Benzolkerns treten hierbei in Reaction, dem entsprechend, dass die Seitenketten als Reste von Paraffinen betrachtet werden können und sich als solche verhalten. Hexamethylbenzol kann also weder nitrirt noch sulfurirt werden.

2. *Oxydation.* Das Benzol ist nur schwer zu oxydiren; durch Einwirkung von Kaliumpermanganat verbrennt es langsam zu Ameisensäure und Oxalsäure.

Nebenher entsteht — offenbar in Folge vorhergehender Bildung von Diphenyl (s. d.) — etwas Benzoësäure, ferner Phtalsäure.

Die Homologen des Benzols hingegen sind leicht zu Carbonsäure oxydirbar, indem der Benzolkern unverändert bleibt und jede Seitenkette — gleichviel, wie viel Kohlenstoffatome sie enthält — in der Regel in Carboxyl verwandelt wird.

Salpetersäure gestattet eine successive Oxydation der einzelnen Seitenketten und auch öfters die partielle Oxydation einer Seitenkette; Chromsäuremischung (Kaliumbichromat und Schwefelsäure) wirkt energischer; sie führt alle Seitenketten in Carboxyl über. In manchen Fällen zerstört („verbrennt") sie bei stärkerer Einwirkung die o-Verbindungen; alsdann dient besser Kaliumpermanganat zur Darstellung der entsprechenden Carbonsäuren.

Wie schon aus diesen beiden Reactionen ersichtlich, unterscheiden sich die Homologen des Benzols von diesem selbst nicht unwesentlich; die Wasserstoffatome der Seitenkette zeigen eine andere Function, als diejenigen des Benzolkerns; die ersteren verhalten sich wie Paraffin-Wasserstoffatome. Es rührt dies daher, dass das Toluol und die höheren Homologen sich in der That *vom Methan* etc. *ableiten* lassen, indem man darin Wasserstoff gegen C_6H_5, „Phenyl", etc., ersetzt:

$CH_3(C_6H_5)$; $C_3H_7(C_6H_5)$;
Toluol, = Phenylmethan Cumol, = Phenylpropan etc.

3. *Reduction* führt zunächst zu hydrirten Benzolkohlenwasserstoffen (s. d., S. 346); nur bei Anwendung der energischsten Mittel lässt sich eine völlige Aufsprengung des Ringes erzielen (s. S. 338 unter 6).

4. *Verhalten gegen Halogene.* Chlor und Brom wirken je nach den Bedingungen verschieden ein.

Im directen Sonnenlichte entstehen aus Benzol die Additionsproducte $C_6H_6Cl_6$, $C_6H_6Br_6$; im zerstreuten Lichte hingegen, zumal bei Gegenwart von etwas Jod (Antimontrichlorid, Molybdänpentachlorid), bilden sich Substitutionsproducte, wie C_6H_5Cl etc. Weiteres siehe S. 349. Substitution durch Jod: siehe S. 69 u. 349.

5. Chromylchlorid, CrO_2Cl_2, führt die methylirten Benzolkohlenwasserstoffe in aromatische Aldehyde über (vgl. hierzu B. 23, 1070).

6. Bemerkenswerth sind die vielfachen *Condensationen*, welche Benzol etc. mit sauerstoffhaltigen Körpern bei Gegenwart von Chlorzink, Phosphorpentoxyd oder Schwefelsäure, sowie mit chlorhaltigen Verbindungen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (s. S. 340) einzugehen vermag.

So liefert Benzol mit Aldehyd und Schwefelsäure Diphenyläthan, mit Benzoësäure und Phosphorpentoxyd Benzophenon etc.

6a. Ganz ähnlich condensiren sich Methylbenzole (nicht Benzol) bei Gegenwart von Schwefelsäure mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen, z. B. Xylol mit Styrol zu Xylylphenyläthan (*Krämer, Spilker*, B. 23, 3270).

Auch mit Allylalkohol vereinigen sich Methylbenzole durch concentrirte Schwefelsäure zu sauerstofffreien, äusserst zähflüssigen Körpern. Auf ähnlichem Wege entstehen wahrscheinlich die Mineralschmieröle.

7. Bei Gegenwart von Aluminiumchlorid können in das Benzol eingeführt werden: Sauerstoff (giebt Phenol), Schwefel (giebt Phenylsulfid), Aethylen (giebt Aethylbenzol), Kohlensäure (giebt Benzoësäure) u. s. f.

Mittelst *Carbaminchlorid*, $CO(NH_2)Cl$, entstehen, wie bei den aromatischen Säuren zu besprechen, *Amide* dieser Säuren. Diese Amide sind wohl charakterisirte feste Verbindungen, welche sich zur Charakterisirung des angewandten Kohlenwasserstoffs eignen (B. 23, 1190).

Kohlenwasserstoff C_6H_6.

Benzol, C_6H_6. Entdeckt 1825 von *Faraday*; im Theer nachgewiesen von *Hofmann* 1845.

Wird aus dem bei 80 bis 85° siedenden Theil des Steinkohlentheeröls durch Fractioniren oder „Ausfrieren“ gewonnen. Chemisch rein erhält man es durch Destillation eines Gemenges von Benzoësäure und Kalk. Das gewöhnliche Benzol des Handels enthält meist noch Thiophen und giebt alsdann die Indopheninreaction (S. 316); es kann von jenem durch wiederholtes Ausschütteln mit kleinen Mengen Schwefelsäure befreit werden. Siedepunkt 80°; Schmelzpunkt 6°; spec. Gew. (0°) 0,9. Brennt mit leuchtender, russender Flamme. Ist ein gutes Lösungsmittel für Harze, Fette, Schwefel etc. Bildet beim Durchleiten seiner Dämpfe durch glühende Röhren Diphenyl u. a. S.

Kohlenwasserstoff C_7H_8.

Toluol, C_7H_8, $= C_6H_5.CH_3$. Entdeckt 1837. *Bildung:* Bei der trockenen Destillation des Tolubalsams und vieler Harze. Synthese nach *Fittig* s. o. *Darstellung:* Aus dem Steinkohlentheeröl (Begleiter „Thiotolen“). Dem Benzol sehr ähnlich. S.-P. 110°; bei — 28° noch flüssig. Wird durch Chromylchlorid in Benzaldehyd, durch verdünnte Salpetersäure oder Chromsäure in Benzoësäure übergeführt.

Kohlenwasserstoffe C_8H_{10}.

a) **o-, m-, p-Dimethylbenzol, Xylole,** $C_6H_4(CH_3)_2$. Das Steinkohlentheerxylol besteht aus einem Gemisch der drei Isomeren (70 bis 85 Proc. m-Xylol). Dieselben lassen sich durch fractionirte Destillation von einander nicht trennen. Das m-Xylol wird von verdünnter Salpetersäure langsamer oxydirt als die Isomeren und ist daher relativ leicht darstellbar.

Trennung der Isomeren mittelst Schwefelsäure: B. **10**, 1010; **14**, 2625; **17**, 444; **25**, R. 315; Erkennung ders.: B. **19**, 2513. Bei der Synthese nach *Friedel-Crafts* aus Benzol oder Toluol erhält man wesentlich Orthoxylol neben sehr wenig p-Xylol (B. **14**, 2627).

1. **o-Xylol,** synthetisch aus o-Bromtoluol, Jodmethyl und Natrium erhalten, wird durch Chromsäuremischung zu Kohlensäure verbrannt, aber durch verdünnte Salpetersäure zu o-Toluylsäure, $C_6H_4.(CH_3)CO_2H$, oxydirt. Es ist nur schwer nitrirbar.

2. **m-Xylol,** *Isoxylol*, entsteht auch aus Mesitylen, $C_6H_3(CH_3)_3$, indem man dies zunächst zu Mesitylensäure, $C_6H_3(CH_3)_2CO_2H$,

oxydirt und diese mit Kalk destillirt (s. S. 340). Verdünnte Salpetersäure oxydirt erst bei 120° im Rohre. Chromsäuremischung liefert Isophtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$.

3. **p-Xylol.** Darstellung z. B. aus p-Bromtoluol, oder besser aus p-Dibrombenzol, mittelst Jodmethyl und Natrium (B. **10**, 1356; B. **17**, 444). In der Kälte fest; Sm.-P. 13°. Verdünnte Salpetersäure oxydirt zu p-Toluylsäure, $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$, und Terephtalsäure, $C_6H_4(CO_2H)_2$.

b) **Aethylbenzol**, $C_6H_5 . C_2H_5$. In geringer Menge im Theerxylol. Entsteht aus C_6H_5Br und C_2H_5Br nach der *Fittig*'schen Reaction; aus Styrol, $C_6H_5 . C_2H_3$ (s. d.), durch Jodwasserstoff; aus Benzol und Chloräthyl nach *Friedel-Crafts*. Oxydation liefert Benzoësäure.

Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}.

Siehe die Uebersicht. Specieller zu erwähnen sind:

a) **Trimethylbenzole.** Alle im Theer enthalten: „Theercumol".

1. **Mesitylen** (*1, 3, 5-Trimethylbenzol*), $C_6H_3(CH_3)_3$. Bildung aus Aceton und Allylen s. S. 336. Angenehm riechende Flüssigkeit vom S.-P. 163°. Durch Salpetersäure werden die Seitenketten der Reihe nach oxydirt; durch Chromsäuremischung wird es verbrannt. Es bildet keine isomeren Substitutionsproducte und hat daher symmetrische Constitution (*Ladenburg*, Ann. **179**, 163).

2. **Pseudocumol** (*1, 2, 4-Trimethylbenzol*). Im Steinkohlentheeröl. Vom Mesitylen nicht durch fractionirte Destillation, hingegen auf Grund der Schwerlöslichkeit der Pseudocumolsulfosäure (B. **9**, 258) zu trennen. Seine Constitution folgt daraus, dass es aus Brom-p-Xylol (1, 4, 2) und auch aus Brom-m-xylol (1, 3, 4) nach der *Fittig*'schen Reaction entsteht. S.-P. 169°. Salpetersäure oxydirt successive die Seitenketten.

3. **Hemellithol**, *1, 2, 3-Trimethylbenzol*: B. **15**, 1853; **20**, 903.

b) **Aethyltoluole**, $C_6H_4(CH_3)(C_2H_5)$. Die m- und p-Verbindungen sind bekannt.

c) **Propylbenzole.** $C_6H_5 . C_3H_7$. Werden oxydirt zu Benzoësäure.

1. **N-Propylbenzol**, $C_6H_5—CH_2—CH_2—CH_3$, entsteht aus Brombenzol und N-Propyljodid nach der *Fittig*'schen Reaction; auch aus Benzylchlorid, $C_6H_5 . CH_2Cl$, durch Zinkäthyl.

2. **Cumol**, *Isopropylbenzol*, $C_6H_5—CH{=}(CH_3)_2$. Entsteht durch Destillation von Cuminsäure, $C_6H_4(C_3H_7)(CO_2H)$, mit Kalk; ferner aus Benzol und Isopropylbromid oder Normal-Propyljodid

durch Aluminiumchlorid (in letzterem Falle unter Umlagerung, s. S. 74; B. **26**, R. 491). Ferner aus Benzalchlorid, $C_6H_5—CHCl_2$, und Zinkmethyl (Constitutionsbeweis).

Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{14}$.

Tetramethylbenzole. Siehe Uebersicht.

Durol (*1, 2, 4, 5-* oder *(s)-Tetramethylbenzol*), $C_6H_2(CH_3)_4$, entsteht aus Toluol und Chlormethyl nach ***Friedel*** und *Crafts*, oder aus Dibrom-m-Xylol (aus Theerxylol), Jodmethyl und Natrium (Ann. **216**, 200); es ist fest (Sm.-P. 79°) und riecht campherähnlich. Ist neben dem isomeren Isodurol auch im Steinkohlentheer vorhanden. Constitution: B. **11**, 31.

Die beiden *Isomeren* sind bekannt (s. Tab.).

Propylmethylbenzole, $C_6H_4(CH_3)C_3H_7$.

Cymol, *Isopropyl-p-methylbenzol.* Es findet sich z. B. im Römisch-Kümmelöl (Cuminum cyminum), und entsteht aus Campher durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd; ferner aus Terpentinöl durch Erhitzen mit Jod etc. Ist synthetisch aus p-Bromisopropylbenzol, Jodmethyl und Natrium erhalten worden. Angenehm riechende Flüssigkeit, S.-P. 175 bis 176°.

Cymol wurde früher als N-Propyl-p-methylbenzol betrachtet; vgl. *Widman*, B. **24**, 439. Liefert bei der Oxydation je nach den Bedingungen p-Toluylsäure, Terephtalsäure, Cuminsäure, Oxyisopropylbenzoësäure, sowie auch p-Tolylmethylketon (s. d.).

m-Isocymol (*Isopropyl-m-methylbenzol*) ist im Harzöl enthalten.

Isomer sind die **Butylbenzole,** $C_6H_5(C_4H_9)$ und **Aethylxylole.**

Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{18}$.

Hexamethylbenzol, „*Melliten*", $C_6(CH_3)_6$, bildet Prismen oder Tafeln vom Sm.-P. 164°. Es ist weder sulfurirbar noch nitrirbar (s. S. 342). Kaliumpermanganat oxydirt zu Mellithsäure, $C_6(CO_2H)_6$.

B. Hydrirte Benzolkohlenwasserstoffe.

Das Benzol und die meisten seiner Derivate vermögen nach S. 328 bis zu sechs Atome Wasserstoff aufzunehmen. Benzol selbst wird nur sehr schwer hydrirt zu Hexahydrobenzol, C_6H_{12} (s. S. 338); leichter addiren Toluol, Xylol und Mesitylen Wasserstoff, wenn man sie mit Jodphosphonium (PH_4J) auf höhere Temperatur erhitzt; dabei entstehen zunächst $C_7H_8.H_2$, $C_8H_{10}.H_4$

und $C_9H_{12}.H_6$; die beiden ersteren sind dann durch energische Einwirkung weiter hydrirbar. Die directen Reductionsproducte des Benzols selbst wurden rein erst von *A. v. Baeyer* auf einem Umweg erhalten (s. u.; A. **278**, 88).

Die *partiell hydrirten* Kohlenwasserstoffe, lauchartig, zum Theil aber auch nach Petroleum riechende Flüssigkeiten, verhalten sich ganz wie Olefine und erinnern zugleich an manche Glieder der Terpengruppe (s. d.); sie werden von alkalischer Permanganatlösung augenblicklich oxydirt, reagiren heftig mit conc. Schwefel- oder Salpeterschwefelsäure und addiren Brom, bis die Sättigungsstufe C_nH_{2n} erreicht ist (s. a. S. 333).

Die *total reducirten* Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n}, sind farblose, nach Petroleum riechende Flüssigkeiten von etwas niedrigerem Siedepunkte als ihre Mutterverbindungen. Sie finden sich in Petroleum, zumal dem kaukasischen (*Beilstein, Kurbatow*). Durch Oxydation, z. B. durch Erhitzen mit Schwefel, werden sie wieder in Benzolkohlenwasserstoffe übergeführt, auch durch rauchende Salpetersäure, welche gleichzeitig nitrirend wirkt. Sie unterscheiden sich von den isomeren Olefinen dadurch, dass sie von alkalischer Permanganatlösung nicht angegriffen, von Schwefelsäure nicht gelöst werden und kein Brom additionell aufnehmen. (Vgl. S. 326; B. **20**, 1850; A. **234**, 89.)

Dihydrobenzol (Cyclohexadien), $C_6H_6.H_2$, Benzoldihydrür, aus Dibromhexahydrobenzol (S. 351) durch Bromwasserstoffabspaltung; benzolähnliche Flüssigkeit von lauchartigem Geruch; S.-P. 85°. Verharzt an der Luft; Permanganat oxydirt sofort. Giebt ein Tetrabromid, ein **Tetrabromhexahydrobenzol** (Sm.-P. 185°) und mit alkoholischer Schwefelsäure Blaufärbung. — Theoretisch sind zwei structurisomere Dihydrobenzole vorauszusehen; ob Δ1,3- und Δ1,4-Dihydrobenzol (vgl. S. 333) vorliegt, ist noch unbestimmt.

Tetrahydrobenzol (Cyclohexen), $C_6H_6.H_4$, *R-Hexen*, aus Monobromhexamethylen, ist eine farblose, schwächer lauchartig riechende Flüssigkeit; S.-P. 83°. Giebt ein flüssiges Dibromid, dagegen krystallisirende Producte mit Stickstoffoxyden (vgl. S. 56).

Hexahydrobenzol (Cyclohexan), $C_6H_6.H_6$, Hexamethylen, *R-Hexylen*, auch „Naphten" genannt, wurde aus kaukasischen Erdölen (s. S. 53; B. **28**, 577), sowie synthetisch sowohl aus Jodhexamethylen (s. d.; A. **278**, 110), wie mittelst 1,3-Dibrompropan (Trimethylenbromid, s. d.; B. **27**, 216) erhalten. Wasserklare Flüssigkeit; S.-P. 79°; riecht petroleumartig und ist beständig gegen Permanganat.

Dihydrotoluol, $C_6H_5(H_2).CH_3$, und **Hexahydrotoluol**, $C_6H_5(H_6).CH_3$, sind bei 107°, resp. 97° siedende Flüssigkeiten. **Hexahydro-m-xylol**, $C_6H_4(H_6)(CH_3)_2$, und **Hexahydro-ψ-cumol**, C_9H_{18}, *Nononaphten*, finden sich im kaukasischen Petroleum. S.-P. 119° resp. 137°.

Dihydro-p-Xylol, $C_8H_{10} . H_2$, flüssig, S.-P. 133°, und **Dihydrocymol,** $C_{10}H_{14} . H_2$, sind beide synthetisch aus Succinylobernsteinester erhalten worden. Riechen terpentinartig und stehen in nahen Beziehungen zu den Terpenen (s. d.); *Baeyer*, B. **25**, 2122; **26**, 233.

C. Wasserstoffärmere Benzolkohlenwasserstoffe.

Die wasserstoffärmeren Benzolkohlenwasserstoffe verhalten sich einerseits wie Benzol selbst, andererseits wie die ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, sie addiren also leicht Wasserstoff, Halogen, Halogenwasserstoff etc. Man leitet sie von den Olefinen resp. Acetylenkohlenwasserstoffen durch Austausch von Wasserstoff gegen C_6H_5, Phenyl, ab: $(C_6H_5) . CH{=}CH_2$, Styrol, oder Phenyläthylen; $(C_6H_5) . C{\equiv}CH$, Phenylacetylen.

Styrol, $C_6H_5{-}CH{=}CH_2$, findet sich im Steinkohlentheer, wahrscheinlich als Abbauproduct gewisser Säuren, im Storax (Styrax officinalis) und im Safte der Rinde von Liquidambar orientale, neben anderen Verbindungen. Entsteht aus der Zimmtsäure (s. d.) durch Erhitzen (z. B. B. **23**, 3269):

$$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CO_2H = C_6H_5{-}CH{=}CH_2 + CO_2.$$

Styrol ist eine dem Benzol ähnliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. S.-P. 146°. Verwandelt sich beim Aufbewahren in das polymere **Metastyrol,** eine amorphe, durchsichtige Masse. Geht durch Erhitzen mit Jodwasserstoff in Aethylbenzol über. Die Addition von Bromwasserstoff führt zu **α-Bromäthylbenzol,** $C_6H_5{-}CH_2{-}CH_2Br$.

Ueber Synthese von Anthracen mittelst Styrol s. bei jenem.

Phenylacetylen, $C_6H_5{-}C{\equiv}CH$, entsteht z. B. aus Phenylpropiolsäure (s. d.) durch Abspaltung von Kohlensäure:

$$C_6H_5{-}C{\equiv}C{-}CO_2H = C_6H_5{-}C{\equiv}CH + CO_2.$$

Angenehm riechende, bei 142° siedende Flüssigkeit. Erweist sich als Abkömmling des Acetylens durch seine Fähigkeit, mit ammoniakalischer Silber- oder Kupferoxydullösung (weisse resp. hellgelbe) explosive Metallverbindungen zu liefern. Wird durch Lösen in Schwefelsäure und Verdünnen mit Wasser unter Wasseraufnahme in Acetophenon, $C_6H_5 . CO . CH_3$, übergeführt.

XVIII. Halogensubstitutionsproducte.

Uebersicht: [...] = Sm.-P.; (...) = S.-P.

C_6H_5Cl *Chlorbenzol* (132°)	C_6H_5Br *Brombenzol* (156°)	C_6H_5J Jodbenzol (185°)
$C_6H_4Cl_2$ Dichlorbenzole	$C_6H_4Br_2$ Dibrombenzole	$C_6H_4J_2$ Dijodbenzole
o-: (179°); m-: (172°) p-: [56°], (173°)	o-: (224°); m.: (219°) p-: [89°], (219°)	(z. B. 285°)

$C_6H_3Cl_3$ (3) Trichlorbenzole (208 bis 218°)
$C_6H_2Cl_4$ (3) Tetrachlorbenzole
C_6HCl_5 (1) Pentachlorbenzol
C_6Cl_6 (1) Hexachlorbenzol [229°], (326°)

$C_6H_4Cl(CH_3)$ (3) *Chlortoluole* (156 bis 160°)	$C_6H_5—CH_2Cl$ *Benzylchlorid* (179°)
$C_6H_3Cl_2(CH_3)$ (6) Dichlortoluole (z. B. 196°) etc.	$C_6H_5—CHCl_2$ *Benzalchlorid* (206°)
	$C_6H_5—CCl_3$ *Benzotrichlorid* (213°)

$C_6H_3Cl(CH_3)_2$ (6) Chlorxylole | $C_6H_4(CH_3)(CH_2Cl)$ Xylylchloride
$C_6H_4(CH_2Br)_2$ (3) Xylylenbromid u. s. f.

Durch Austausch von Wasserstoff gegen Halogen leiten sich aus den Benzolkohlenwasserstoffen Halogensubstitutionsproducte in sehr grosser Zahl ab. Es sind dies farblose, leicht bewegliche, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Flüssigkeiten oder krystallisirte feste Körper, welche unzersetzt destilliren und durch eigenthümlichen Geruch wie zum Theil durch sehr aggressive Wirkung auf die Schleimhäute ausgezeichnet sind. Sie sind schwerer als Wasser.

Man hat zu unterscheiden die Substitutionsproducte des Benzols selbst und diejenigen seiner Homologen.

In ersteren ist das Halogen sehr fest gebunden, weit fester als in Methylchlorid, Aethyljodid etc. Es kann *nicht* gegen Hydroxyl (durch Silberoxyd), Amid (durch Ammoniak) etc. *ausgetauscht* werden; fast nur durch Natrium wird es in Reaction gezogen (s. S. 340); Ausnahme: B. 25, 1499; 28, 2312.

Die Substitutionsproducte des Toluols etc. hingegen zeigen nicht alle ein gleiches Verhalten. Ein Theil derselben enthält das Halogen wie das Chlorbenzol sehr fest gebunden, z. B. die Chlortoluole. *Ein anderer Theil hingegen zeigt eine gleiche leichte Beweglichkeit seiner Halogenatome*, wie sie den *Halogensubstitutionsproducten* der *Methanreihe* zukommt; hierhin gehört z. B. das Benzylchlorid. Bei der Oxydation, welche nach S. 342 alle Seitenketten in Carboxyl verwandelt, bleibt den ersteren Verbindungen das Halogen erhalten unter Bildung gechlorter (etc.) Benzoësäuren, wie $C_6H_4Cl—CO_2H$, aus den letzteren hingegen wird bei der Oxydation das Halogen eliminirt; z. B. giebt das Benzylchlorid Benzoësäure, $C_6H_5—CO_2H$.

Daraus ergiebt sich, dass im ersteren Falle das Halogen an den *Benzolkern*, im letzteren an den Kohlenstoff der *Seitenkette* gebunden ist.

Es entspricht dies der S. 342 besprochenen Auffassung des Toluols als phenylirtes Methan $CH_3(C_6H_5)$; das Chlortoluol, $C_6H_4Cl.(CH_3)$, ist gleichsam methylirtes Chlorbenzol, daher stabil, das Benzylchlorid, $C_6H_5—CH_2Cl$, hingegen phenylirtes Chlormethyl, $CH_2Cl(C_6H_5)$, und darum sehr reactionsfähig.

Beim Xylol und den anderen Homologen des Toluols wiederholen sich dieselben Verhältnisse, so dass man die Constitution einer Verbindung *leicht aus dem Verhalten ihrer Halogenatome und den Producten ihrer Oxydation erschliessen kann.* Z. B. hat eine Verbindung $C_7H_6Cl_2$, welche bei der Oxydation Monochlorbenzoësäure giebt, offenbar die Formel $C_6H_4Cl—CH_2Cl$, „Chlorbenzylchlorid".

Zur Reactionsfähigkeit der chlorirten Benzole vgl. S. 334.

Die Siedepunkte ortsisomerer Substitutionsproducte (o-, m-, p-Verbindungen) liegen stets nahe bei einander, und auch die der übrigen Isomeren entfernen sich nicht weit von jenen.

Bildungsweisen. 1. Bei der Einwirkung von *Chlor* oder *Brom* auf aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen (s. S. 343) je nach den Bedingungen entweder Additionsproducte oder (besonders leicht bei Gegenwart von Jod oder Aluminiumchlorid) Substitutionsproducte (s. B. 18, 607). *Jod* wirkt nur unter den bereits S. 343 besprochenen Bedingungen direct substituirend. Aus Benzol erhält man der Reihe nach die gechlorten Verbindungen bis zu C_6Cl_6, welches unter Vermittelung von Molybdänpentachlorid, Jodtrichlorid etc. bei höherer Temperatur entsteht. Auch Hexabrom-, aber nicht Hexajodbenzol existirt. Bei Toluol und seinen Homologen tritt das Halogen in der *Kälte* bei Aus-

schluss directen Sonnenlichtes oder bei Jodgegenwart nur in den *Benzolkern*, beim Einleiten in die Dämpfe des *siedenden* Kohlenwasserstoffes hingegen oder bei directem Sonnenlicht ohne Jodzusatz fast ausschliesslich in die *Seitenkette* (*Beilstein*; *Schramm*; s. a. B. **13**, 1216).

2. Aus *Sauerstoffverbindungen* (Phenolen, aromatischen Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Säuren) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid (-bromid):

$$C_6H_5.OH + PCl_5 = C_6H_5Cl + POCl_3 + HCl.$$

3. Aus den (*Nitro-* oder) primären *Amidoverbindungen*, indem man dieselben zunächst in Diazoverbindungen (s. d.) überführt und diese mit Kupferchlorür resp. -bromür oder Jodkalium kocht (*Sandmeyer*, B. **17**, 1633, 2650; vgl. *Gattermann*, B. **23**, 1218):

$$C_6H_5.N{=}N.Cl = C_6H_5Cl + N_2;$$
$$C_6H_5.N{=}N.Cl + KJ = C_6H_5J + KCl + N_2.$$

Die Bromverbindungen entstehen auch durch Kochen der Diazoperbromide (s. d.) mit absolutem Alkohol; nach ähnlicher Reaction die Fluorverbindungen.

3a. Durch Behandeln der primären *Hydrazine* mit Jod und Jodkalium (B. **20**, R. 552).

4. Aus den halogensubstituirten *Säuren* durch Erhitzen mit Kalk:

$$C_6H_4Cl{-}CO_2H = C_6H_5Cl + CO_2.$$

Monochlor-, brom- und **-jodbenzol** sind farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeiten (Siedepunkte s. die Uebersicht).

Dichlor- und **-brombenzole** existiren als o-, m- und p-Verbindungen. Die p- und in geringerer Menge auch die o-Verbindungen entstehen direct (s. S. 334), die m-Verbindungen erhält man indirect aus m-Dinitrobenzol nach 3. Die Paraverbindungen sind fest (s. Tab.), die Isomeren flüssig.

Die Bedeutung der **Di-** und **Tribrombenzole** für die Benzoltheorie ist S. 330 dargelegt worden. Das durch directe Substitution entstehende **Trichlorbenzol** hat die Constitution 1 : 2 : 4 (asymmetrisch). Es entsteht auch aus dem Benzolhexachlorid: S. 353.

Hexachlor- und **-brombenzol** entstehen bei durchgreifender Chlorirung (Bromirung) des Benzols, Toluols, Naphtalins etc.; ferner aus Tetrachlor- und -bromkohlenstoff nach S. 338. Fest und destillirbar.

Jodbenzol, C_6H_5J, ist (indirect) oxydirbar zu **Jodosobenzol**, $C_6H_5.JO$, und dies zu **Jodobenzol**, $C_6H_5.JO_2$ (Analogon des Nitrobenzols, S. 354), explodirbaren festen Substanzen (B. **25**, 3495; **26**, 1354); ein Gemenge beider, mit feuchtem Silberoxyd geschüttelt, liefert

Diphenyljodoniumhydroxyd, $(C_6H_5)_2 = J.OH$, eine starke Base, welche dem quaternären Ammonium-, sowie den Sulfoniumbasen, aber auch dem Thalliumhydroxyd ähnliche Eigenschaften besitzt (*V. Meyer, Hartmann*, B. **27**, 502, 1597). Das Jod erscheint hier dreiwerthig und erweist sich als ein basenbildendes Element.

Fluorbenzol, C_6H_5Fl, ist eine bei 85° siedende Flüssigkeit.

Monochlortoluol, $C_6H_4Cl(CH_3)$, und **-bromtoluol**, $C_6H_4Br(CH_3)$, existiren als Biderivate des Benzols wieder als o-, m- und p-Modificationen.

Durch Chloriren (Bromiren) des Toluols nach S. 350 entstehen die Para- und Ortho-verbindungen in annähernd gleichen Mengen. Das Meta-Chlortoluol erhält man aus Chlor-p-Toluidin, $C_6H_3.Cl(NH_2)CH_3$ (aus p-Toluidin und Chlor), nach 3. Die Paraverbindungen sind in der Kälte fest (s. Tab.), die Isomeren flüssig. Durch Oxydation entstehen Halogenbenzoësäuren (s. o.).

Benzylchlorid, $C_6H_5{-}CH_2Cl$ (*Cannizzaro*). Entsteht durch Chloriren kochenden Toluols; analog entsteht **Benzylbromid**, das durch Jodkalium in **Benzyljodid** umwandelbar ist. Diese Verbindungen sind ihrem Verhalten nach die *Halogenwasserstoffester* des *Benzylalkohols*, $C_6H_5{-}CH_2.OH$, aus welchem sie durch Halogenwasserstoff entstehen und in welchen sie durch längeres Kochen mit viel Wasser (besser Kaliumcarbonat) übergehen. Kochen mit Kaliumacetat liefert den Essigester dieses Alkohols, mit Kaliumsulfhydrat das bezügliche Mercaptan, mit Ammoniak die Aminbasen desselben.

Farblose Flüssigkeiten, schwerer wie Wasser, welche unzersetzt sieden und die Schleimhäute der Nase und der Augen aufs Empfindlichste reizen (wie auch z. B. o-Bromtoluol). Ihre Oxydation führt zu Benzoësäure. — Benzylchlorid dient in der Technik zur Darstellung von Bittermandelöl (s. d.), sowie zur Darstellung von Farbstoffen.

Benzalchlorid, $C_6H_5{-}CHCl_2$, und **Benzotrichlorid**, $C_6H_5{-}CCl_3$, entstehen bei weiterer Chlorirung siedenden Toluols, sowie aus den entsprechenden Sauerstoffverbindungen, dem Bittermandelöl, $C_6H_5{-}CHO$, und der Benzoësäure, $C_6H_5{-}CO_2H$ (resp. Benzoylchlorid, $C_6H_5{-}COCl$, s. d.), durch Phosphorpentachlorid. Dem Benzylchlorid ähnliche Flüssigkeiten, welche beim Ueberhitzen mit Wasser in die zugehörigen Sauerstoffverbindungen zurückverwandelt werden und durch Oxydationsmittel in Benzoësäure übergehen. Beziehungen zu Zimmtsäure und Malachitgrün siehe bei diesen.

Chlorbrombenzole, C_6H_4ClBr, **Chlorjodbenzole** und andere gemischte Derivate existiren in grosser Anzahl. Desgleichen sind

Substitutionsproducte ungesättigter Kohlenwasserstoffe bekannt, wie **β-Bromstyrol**, $C_6H_5—CBr=CH_2$, **α-Bromstyrol**, $C_6H_5—CH=CHBr$.

Auch *von reducirten Benzolkohlenwasserstoffen* sind *Halogensubstitutionsproducte* bekannt; dieselben lassen sich ebenso gut als Halogen- bezw. Halogenwasserstoffadditionsproducte von Benzol etc. auffassen, wenngleich sie meist nicht auf diesem Wege zugänglich sind. Z. B.

Bromhexahydrobenzol, Bromhexamethylen, $C_6H_5Br.H_6$, und **Jodhexahydrobenzol**, schwere Oele, S.-P. 162° bezw. 180°, entstehen aus Hexahydrophenol (s. d.) durch Halogenwasserstoff.

p-Dibromhexahydrobenzol, Dibromhexamethylen, $C_6H_4Br_2.H_6$, wurde aus Chinit (s. d.) erhalten; existirt in zwei cistransisomeren Formen.

Hexachlorhexahydrobenzol, Benzolhexachlorid, $C_6Cl_6.H_6$, entsteht bei Einwirkung überschüssigen Chlors auf Benzol im Sonnenlicht. Feste, beim Destilliren oder durch Alkalien in Trichlorbenzol und Salzsäure zerfallende Masse; in zwei stereoisomeren Modificationen bekannt.

XIX. Nitrosubstitutionsproducte der aromatischen Kohlenwasserstoffe; Nitrosoverbindungen.

Beim Behandeln von Benzolderivaten (nicht nur Kohlenwasserstoffen) mit *concentrirter* Salpetersäure werden dieselben meist leicht unter spontaner Erwärmung gelöst und in Nitroverbindungen verwandelt, welche auf Wasserzusatz ausfallen. Je nach den Bedingungen und der Natur des zu „nitrirenden" Körpers treten eine oder gleich mehrere Nitrogruppen ein (letzteres z. B. beim Phenol). Häufig wird mit Salpeterschwefelsäure nitrirt. Die Nitrogruppe tritt hierbei fast stets *in den Kern*.

Nitroverbindungen entstehen auch aus den entsprechenden Aminen durch Oxydation mit Natriumsuperoxyd oder durch Ueberführung in die Diazoverbindungen und Behandlung der letzteren mit salpetriger Säure bei Gegenwart von Kupferoxydul (*Sandmeyer*, B. 20, 1494).

Durch Einwirkung *verdünnter* Salpetersäure unter Druck auf Toluol und höhere Benzolhomologe lassen sich hingegen in der *Seitenkette* nitrirte Verbindungen erhalten (s. u. Phenylnitromethan, und B. 28, 1857). Concentrirte Salpetersäure wirkt vereinzelt analog (s. B. 18, 935).

Die Nitroverbindungen sind meist schwach gelblich gefärbte, unzersetzt destillirende, mit Wasserdämpfen übergehende Flüssigkeiten, oder farblose oder schwach gelbliche Prismen oder Nadeln;

Uebersicht:

$C_6H_5(NO_2)$ *Nitrobenzol* fl., S.-P. 206°	$C_6H_4(NO_2)_2$ o-, m-, p-*Dinitrobenzole* fest, Sm.-P. 117, 90 u. 172°	$C_6H_3(NO_2)_3$ s-Trinitrobenzol fest, Sm.-P. 121°
$C_6H_4(CH_3)(NO_2)$ o-, m-, p-*Nitrotoluol* S.-P. 218, 230 u. 234° p-: fest	$C_6H_3(CH_3)_2(NO_2)$ Nitroxylole z. B. 1:3:4 (NO_2 in 4) fl., S.-P. 238°	$C_6H_2(CH_3)_3(NO_2)$ etc. Nitromesitylen fest, Sm.-P. 42°, S.-P. 255°
$C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2$ *Dinitrotoluole*	$C_6H_4Cl(NO_2)$ Nitrochlorbenzole	$C_6Br_4(NO_2)_2$ etc. Tetrabromdinitrobenzol

zuweilen sind sie auch intensiv gelb oder roth gefärbt. Viele verpuffen beim Erhitzen. Sie sind schwerer als Wasser und darin unlöslich, hingegen in Alkohol, Aether und Eisessig meist leicht löslich.

In den meisten Nitroverbindungen ist die am Benzolkern befindliche Nitrogruppe, wie bei den Nitromethanen, *sehr fest gebunden* und nicht gegen andere Gruppen austauschbar. Ferner werden sie wie jene durch *Reduction* in saurer Lösung leicht in die entsprechenden *Amidoverbindungen* (in alkalischer Lösung in Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen, in neutraler in Hydroxylamine [s. d.]) übergeführt.

Hingegen können sie nicht analog Bildungsweise 1. der Nitromethane (S. 110) durch Einwirkung von Silbernitrit auf Chlorbenzol etc. dargestellt werden, während diese Reaction für die in der Seitenkette nitrirten Verbindungen verwendbar ist.

Elektrolyt. Reduction zu Amidophenolen: B. **26**, 1844; **27**, 1927.

Nitrobenzol, $C_6H_5(NO_2)$ (*Mitscherlich* 1834). Entsteht (unter Erwärmen) beim allmählichen Eintragen von Benzol in rauchende Salpetersäure oder beim Mischen desselben mit der berechneten Menge Salpetersäure-Schwefelsäure-Mischung. Hellgelbliche, intensiv nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt (Sm.-P. + 3°) und in sehr verdünnter wässriger Lösung süssen Geschmack besitzt. Giftig.

Dinitrobenzole, $C_6H_4(NO_2)_2$. Entstehen beim Kochen von Benzol mit rauchender Salpetersäure; dabei, wie in allen analogen Fällen, treten die beiden Nitrogruppen zu einander in die *Meta*-Stellung (nebenher entsteht nur wenig o- und p-Verbindung), und beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man reines m-Dinitrobenzol in langen, farblosen Prismen oder Nadeln.

Die o-Verbindung bildet Tafeln, die p-Verbindung Nadeln (beide farblos); sie werden indirect aus den betr. Dinitranilinen durch Eliminirung von NH_2 dargestellt.

Durch Reduction entstehen zunächst die drei Nitraniline, dann die Phenylendiamine (S. 368 und 373).

Das o-Dinitrobenzol vermag eine Nitrogruppe beim Kochen mit Natronlauge gegen Hydroxyl, mit Ammoniak gegen Amid auszutauschen unter Bildung von o-Nitrophenol, $C_6H_4(NO_2)(OH)$, resp. o-Nitranilin, $C_6H_4(NO_2)(NH_2)$. Die Meta-verbindung ist durch Ferricyankalium oxydirbar zu α- und β-Dinitrophenol.

Nitrotoluole, $C_6H_4(CH_3)(NO_2)$. Durch Nitrirung des Toluols entstehen *Para*- und *Ortho*- (kaum *Meta*-) Nitrotoluol. Ersteres ist fest (grosse Prismen), letzteres flüssig; sie werden zur Farbenfabrikation, letzteres auch als Parfümeriemittel verwendet (Mirbanöl). Das *Meta*nitrotoluol ist indirect zugänglich [aus m-Nitro-p-Toluidin, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(NH_2)$, durch die *Griess*'sche Reaction, s. d.].

Phenylnitromethan, $C_6H_5.CH_2.NO_2$ (isomer Nitrotoluol) entsteht durch Behandlung von Toluol mit verdünnter Salpetersäure (Spec. Gew. 1,12) unter Druck (B. 28, 1857), sowie aus Benzylchlorid mit Silbernitrat. Gelbe, schwach riechende, zu Benzylamin reducirbare Flüssigkeit (auch fest, B. 29, 699).

Bei weiterer Nitrirung des Toluols entstehen:

Dinitrotoluole, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)_2$, von der Constitution $CH_3:NO_2:NO_2 = 1:2:4$ und $1:2:6$, die wieder die Nitrogruppen in m-Stellung zu einander enthalten (Constitution siehe S. 331).

Die meisten dieser Nitroverbindungen sind wegen der Ueberführbarkeit in Aminbasen von technischer Wichtigkeit.

Trinitrotertiärbutyltoluol, $C_6H(CH_3)[C(CH_3)_3](NO_2)_3$, findet als „*künstlicher Moschus*" Verwendung.

Chlor- und **Bromnitrobenzole.**

Beim Nitriren von Chlor- (Brom-) -benzol entstehen *Para*- und in geringerer Menge *Ortho*-chlor-(brom-)-nitrobenzole. Die Metaverbindungen sind indirect zugänglich, indem man in m-Nitranilin eine Amidogruppe gegen Halogen austauscht. Die Paraderivate haben einen höheren Schmelzpunkt als die Isomeren, die Metaverbindungen meist einen höheren als die Ortho-Derivate, eine Gesetzmässigkeit, welche sich vielfach in anderen Fällen wiederholt. Auch sind die Para-derivate meist schwerer in Alkohol löslich. Die Ortho- und Para-Verbindungen tauschen beim Kochen mit Kali das Halogen gegen Hydroxyl aus, desgleichen beim Erhitzen mit Ammoniak gegen Amid (nicht aber die Metaverbindungen).

Im **Trinitrochlorbenzol**, $C_6H_2(NO_2)_3.Cl$, ist das Chloratom durch den acidificirenden Einfluss der Nitrogruppen so leicht beweglich

geworden, dass die Verbindung sich wie ein Säurechlorid verhält; daher der Name Pikrylchlorid (Chlorid der Pikrinsäure). S. S. 334.

Nitroxylole, -mesitylen, -pseudocumol etc. (siehe Tabelle) existiren z. Th. in vielen isomeren Modificationen.

o-, m- und p-**Nitrostyrol**, $C_6H_4(NO_2)(C_2H_3)$, sind auf Umwegen zugänglich; durch Nitriren von Styrol entsteht das

α-**Nitrostyrol**, $C_6H_5CH{=}CH(NO_2)$, welches die Nitrogruppe in der Seitenkette enthält, da es auch aus Benzaldehyd und Nitromethan mittelst Chlorzink darstellbar ist:

$$C_6H_5.CHO + CH_3(NO_2) = C_6H_5.CH{=}CH(NO_2) + H_2O.$$

o-**Nitrophenylacetylen**, $C_6H_4(NO_2){-}C{\equiv}CH$, entsteht durch Kochen der o-Nitrophenylpropiolsäure mit Wasser. Farblose Nadeln.

Nitrosoderivate der Kohlenwasserstoffe.

Eine aromatische Substanz, welche die *Nitrosogruppe* NO an Stelle eines Benzol-wasserstoffatoms enthält, ist das

Nitrosobenzol, $C_6H_5(NO)$, welches durch Einwirkung von Nitrosylchlorid, NO.Cl, auf in Benzol gelöstes Quecksilberdiphenyl, sowie aus Diazobenzolsalzen (S. 378) und aus Phenylhydroxylamin (s. d.) durch Oxydation, somit indirect aus Nitrobenzol entsteht. Farblose Tafeln, Sm.-P. 68°. Giebt grüne Lösungen und besitzt einen intensiven, dem der Cyansäure ähnlichen Geruch. Mit Anilin liefert es Azobenzol.

XX. Amido-(Amino-)Derivate der Benzolkohlenwasserstoffe.

(Uebersicht siehe auf nebenstehender Seite.)

Die einfachste aromatische Base, das Anilin, kann aufgefasst werden: 1. als Benzol, in welchem ein Wasserstoffatom gegen die Amido-(Amino-)gruppe ersetzt ist („*Amidobenzol*", „Aminobenzol"), oder 2. als Ammoniak, in welchem ein Wasserstoffatom gegen die Phenylgruppe C_6H_5 ausgetauscht ist („*Phenylamin*"). Ersterer Auffassung entsprechend leiten sich von allen Benzolkohlenwasserstoffen Amidoverbindungen ab, und zwar sowohl *Monamine* als *Diamine, Triamine* etc. — Nach letzterer Auffassung kann in das Ammoniak die Phenylgruppe erneut eintreten, unter Bildung von *secundären* oder *tertiären* Aminen. Auch durch Eintritt von Alkoholradicalen in die obigen Monamine, Diamine etc. können secundäre und tertiäre Amine, und selbst *quaternäre* Ammoniumverbindungen entstehen.

Auch in die Seitenkette kann NH_2 etc. eintreten.

Uebersicht:

	Primäre	Secundäre	Tertiäre
Monamine	$C_6H_5.NH_2$ **Anilin** [—8] (183)	$(C_6H_5)_2NH$ **Diphenylamin** [54] (202)	$(C_6H_5)_3N$ **Triphenylamin** (127)
	$C_6H_4(CH_3)NH_2$ **Toluidine** o-: (199) m-: (200) p-: [45] (198)	*Alkylirte Basen:* $C_6H_5.NH.CH_3$ Methylanilin (192)	$C_6H_5.N(CH_3)_2$ **Dimethylanilin** (192)
	$C_6H_3(CH_3)_2NH_2$ (6) Xylidine, z. B. (217)	$C_6H_5.NH.C_2H_5$ Aethylanilin (204)	$C_6H_5.N(C_2H_5)_2$ Diäthylanilin (213)
	$C_6H_2(CH_3)_3NH_2$ Pseudocumidin [62]	*Nitrosamine:* $(C_6H_5)_2N.NO$ Nitrosodiphenylamin [66]	*Nitrosoderivate:* $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2$ (?) Nitrosodimethylanilin [85]
	$C_6H_4(NO_2)NH_2$ Nitraniline o-: [71] m-: [114] (285) p-: [147]	*Säurederivate:*	
	$C_6H_5(CH_2.NH_2)$ Benzylamin (183)	$C_6H_5.NH(C_2H_3O)$ **Acetanilid** [114]	$C_6H_5.N(CH_3)(C_2H_3O)$ Methylacetanilid [99]
	$C_6H_5(CH_2.CH_2.NH_2)$ Phenäthylamin (193) etc.	$CO(NHC_6H_5)_2$ Carbanilid [235]	$CO(N.C_6H_5)$ Phenylcyanat (163)
		$CS(NHC_6H_5)(NH_2)$ Phenylsulfoharnstoff [154] etc.	$CS(N.C_6H_5)$ Phenylsenföl (222) etc.
Diamine etc.	$C_6H_4(NH_2)_2$ **Phenylendiamine** o- [102] (252) m- [63] (287) p- [147] (267)	$C_6H_4(NH_2)[N(CH_3)_2]$ **Amidodimethylanilin** (p) [41] (257)	
		$C_6H_4(NH_2)(NH.C_6H_5)$ Amidodiphenylamin (p) [66]	
	$C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$ Toluylendiamine z. B. 1:2:4 [99] (286)	$NH<\begin{matrix}C_6H_4.NH_2\\C_6H_4.NH_2\end{matrix}$ p-Diamidodiphenylamin [158]	
	$C_6H_3(NH_2)_3$ Triamidobenzole	$NH[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$ p-Tetramethyldiamidodiphenylamin	

So ist eine ausserordentlich grosse Zahl aromatischer Basen theoretisch möglich und thatsächlich bekannt (siehe Tabelle). Dieselben sind z. Th. den Stickstoffbasen der Alkoholradicale in hohem Grade ähnlich, bilden mit Säuren (oft unter Wärme-

entwickelung) Salze, mit Platinchlorid Doppelsalze, besitzen basischen Geruch, bilden mit flüchtigen Säuren an der Luft weisse Nebel, destilliren meist unzersetzt u. s. f. Im Allgemeinen sind sie aber schwächere Basen als die alkoholischen Amine, indem die Phenylgruppe C_6H_5 nicht, wie die Alkoholradicale, positiven, vielmehr negativen Charakter (s. o.) besitzt; daher werden die Salze des Diphenylamins schon durch Wasser zersetzt, und Triphenylamin hat keine basischen Eigenschaften mehr, während Dimethylanilin stark ausgeprägten Basencharakter besitzt.

Die Diamine haben wieder stärker basischen Charakter als die Monamine und sind in Wasser leichter löslich.

A. Primäre Monamine.

Isomerien. Die Isomerien der aromatischen Amine entsprechen z. Th. denjenigen der fetten Amine (s. S. 123). Z. B. sind isomer Dimethylanilin, Methyltoluidine und Xylidine. Ferner entstehen Isomeriefälle dadurch, dass die Amidogruppe sich das eine Mal im Benzolkern, das andere Mal in der Seitenkette befindet. Endlich können noch alle die Isomerieverhältnisse der aromatischen Kohlenwasserstoffe (der Biderivate etc.) in Betracht kommen.

Constitution. Nach S. 124 und dem Folgenden ist ein Amin sehr leicht als primär oder secundär etc. zu charakterisiren. Ob die Amidogruppe im Benzolkern oder in der Seitenkette sich befindet, ergiebt sich sowohl aus den Bildungsweisen (siehe unten) als aus dem Verhalten (S. 360 ff.).

Bildungsweisen. 1. Die wichtigste Bildungsweise der primären aromatischen Basen (auch der Diamine etc.) ist diejenige durch *Reduction* der *Nitroverbindungen* (s. S. 354):

Nitrobenzol: $C_6H_5.NO_2 + 6H = 2H_2O + C_6H_5.NH_2$ (Anilin);
Dinitrobenzole: $C_6H_4(NO_2)_2 + 12H = 4H_2O + C_6H_4(NH_2)_2$ (Phenylendiamine).

Die Reduction der Nitro- zu Amidoverbindungen, „**Amidirung**“, erfolgt besonders in saurer Lösung, z. B. durch Eintragen in ein Gemisch von Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure, in der Technik durch Eisen und (wenig) Salzsäure (*Béchamp*) oder Essigsäure (Theorie: B. **27**, 1437); öfters auch durch Zink (-staub) und Salz- oder Essigsäure, ferner durch Aluminiumamalgam, durch Schwefelammonium (*Zinin*), bei gewissen nitrirten Säuren durch Eisenvitriol und Barytwasser u. s. f.

Schwefelammonium wirkt gemässigter als Zinn und Salzsäure und dient daher besonders zur partiellen Reduction von Dinitroverbindungen (s. Nitranilin). Zu letzterem Zweck kann man sich auch einer alkoholischen salzsauren Zinnchlorürlösung bedienen (B. 19, 2161).

Als Zwischenglieder dieser Reduction erscheinen die Nitrosoverbindungen R—NO und die Hydroxylamine R—NH.OH (s. d.).

2. Aus *Phenolen* durch Erhitzen mit *Chlorzink*- oder Chlorcalciumammoniak auf 300°, neben secundären Basen (*Merz*):

$$C_6H_5.OH + HNH_2 = C_6H_5.NH_2 + H_2O.$$

Leichter tritt diese Reaction ein bei Anwesenheit negativer Gruppen, z. B. bei den Nitrophenolen (B. 19, 1749).

3. Aus Amidosäuren durch Abspaltung von Kohlensäure:

$$C_6H_4(NH_2)CO_2H = C_6H_5.NH_2 + CO_2.$$

4. Aus *secundären* und *tertiären* Basen, welche durch Einführung von Alkoholradicalen in primäre aromatische Basen entstanden sind (wie Mono- und Dimethylanilin), kann man diese Alkoholradicale durch Erhitzen mit starker *Salzsäure* auf z. B. 180° in Form von Chlormethyl wieder abspalten unter Rückbildung der primären Basen:

$$C_6H_5.N(CH_3)_2 + 2HCl = C_6H_5.NH_2 + 2CH_3Cl.$$

Bei noch höherer Temperatur wirkt das abgespaltene Chlormethyl(-alkyl) weiter auf das primäre Amin ein, indem Wasserstoff des Benzolkerns gegen das Alkoholradical ausgetauscht wird und so dem ursprünglichen Amin *homologe* primäre Basen sich bilden; z. B. entsteht beim Erhitzen von salzsaurem Methylanilin auf 335° salzsaures Toluidin:

$$C_6H_5.NH(CH_3), HCl = C_6H_5.NH_2 + CH_3Cl = C_6H_4(CH_3)NH_2, HCl.$$

In analoger Weise erhält man aus Trimethylphenylammoniumjodid, $C_6H_5.N(CH_3)_3J$, schliesslich jodwasserstoffsaures Mesidin, $C_6H_2(CH_3)_3.NH_2, HJ$.

Salzsaures Diphenylamin zeigt diese Reaction nicht.

Die in den Kern tretenden Methylgruppen nehmen in diesem die Para- oder Ortho-, nicht aber die Metastellung zum Amid ein.

4a. Auf gleichem Princip beruht die Bildung von Amidoisobutylbenzol durch Erhitzen von salzsaurem Anilin mit Isobutylalkohol auf 250°:

$$C_6H_5.NH_2, HCl + C_4H_9.OH = C_6H_4(C_4H_9).NH_2, HCl + H_2O.$$

5. Bildung von Amidoverbindungen aus Nitrohalogenbenzolen oder o-Dinitrobenzolen siehe S. 355.

6. Durch Erhitzen der Kaliumsalze von Sulfonsäuren mit Natriumamid, $NaNH_2$ (B. 19, 902).

7. Ein Ersatz der Carboxyl- durch die Aminogruppe ist auf dem Umweg über Hydrazid, Azid und Urethan möglich (B. 27, 781).

8. Durch Erhitzen von Chlorbenzol etc. mit Ammoniak können die aromatischen Amine nicht erhalten werden (s. S. 349).

Das Benzylamin aber und analoge Basen, welche die Amidogruppe in der Seitenkette enthalten, entstehen durchaus nach den zur Darstellung der Amine der Fettreihe gültigen Methoden.

Entsprechendes gilt auch für secundäre und tertiäre Basen dieser Art.

Eigenschaften. Die primären Monamine sind theils flüssige, theils feste und schön krystallisirte Basen. Sie sind in reinem Zustande farblos, bräunen sich aber leicht an der Luft. Sie besitzen einen nicht unangenehmen, schwach basischen Geruch. In Wasser ist Anilin etwas löslich (1 : 31), die Homologen weniger.

Verhalten. 1. Mit Säuren bilden sie meist gut krystallisirende *Salze*, die gewöhnlich in Wasser leicht löslich sind. Mit sehr schwachen Säuren, z. B. Kohlensäure, vereinigen sie sich indess nicht und werden daher aus ihren Salzen durch Natriumcarbonat in freier Form abgeschieden. Oft wirkt auch Natriumacetat in gleicher Weise (wenn keine Acetate existiren). Mit manchen Metallsalzen entstehen Doppelverbindungen, besonders mit *Platinchlorid* [z. B. $2\,(C_6H_7N, HCl) + PtCl_4$] und mit Chlorgold; auch mit Zinnchlorür, Chlorzink u. s. f. Die Platindoppelsalze sind oft schwer löslich und daher zur Isolirung der Basen geeignet.

Ausserdem existiren sogenannte Additionssalze dieser Basen, z. B. Anilin-chlorzink, $2\,C_6H_7N + ZnCl_2$.

2. Beim Erhitzen von Anilin mit Kalium (oder Natrium) wird Wasserstoff durch Metall ersetzt unter Bildung von C_6H_5NHK und $C_6H_5NK_2$. Diese Verbindungen („Anilinkalium") geben mit Brombenzol Di- und Triphenylamin. Mit Wasser zersetzen sie sich sofort.

3. Verhalten gegen conc. Schwefelsäure, Salpetersäure und Halogene s. S. 389 und 368.

4. Durch *Methyljodid* etc. (ferner *Benzylchlorid*) entstehen *secundäre*, *tertiäre* und *quaternäre* Verbindungen (völlige Analogie mit den primären Fettbasen):

$$C_6H_5.NH_2 + CH_3J = C_6H_5.NH(CH_3), HJ;$$
$$C_6H_5.NH(CH_3) + CH_3J = C_6H_5.N(CH_3)_2, HJ;$$
$$C_6H_5.N(CH_3)_2 + CH_3J = C_6H_5.N(CH_3)_3J.$$

Aus den jodwasserstoffsauren Salzen der secundären und ...ären Basen werden diese durch Natron in Freiheit gesetzt, ...ewinnung der Ammoniumbasen hingegen muss man feuchtes ...roxyd verwenden (s. S. 125). — Weiteres s. u.

5. *Aldehyde* reagiren mit den primären Basen unter Wasser...itt, z. B.:

$$CH_3.CHO + 2\,C_6H_5.NH_2 = CH_3.CH(NH.C_6H_5)_2 + H_2O;$$
Aethylidendiphenyldiamin

Benzaldehyd (s. d.) hingegen reagirt wie folgt:

$$C_6H_5.CHO + NH_2.C_6H_5 = H_2O + C_6H_5.CH{=}N{-}C_6H_5,$$
Benzylidenanilin

Auch mit fetten Aldehyden sind Condensationsproducte der letzteren ...zu erhalten (sog. *Schiff*'sche Basen); sie polymerisiren sich aber ...cht (s. S. 367 und *v. Miller, Plöchl*, B. 25, 2020).

6. Wie die Säuren mit Ammoniak Säureamide bilden, so ...nnen sie mit Anilin etc. zu *Säure„aniliden"* zusammentreten, ...B. Essigsäure mit Anilin zu Acetanilid, $C_6H_5.NH(C_2H_3O)$:

$$C_6H_5.NH_2 + C_2H_3O.OH = C_6H_5.NH(C_2H_3O) + H_2O.$$

Diese Anilide können als *acetylirte* etc. *Amine* oder aber als *...henylirte* etc. *Amide* betrachtet werden; letzterer Auffassung ...ntspricht die Schreibweise $C_2H_3O.NH(C_6H_5)$. Sie sind in ihrem ...hemischen Verhalten den gewöhnlichen Säureamiden, speciell ...den alkylirten Amiden (s. S. 188), vollkommen analog, werden ...also durch Alkalien wieder in ihre Componenten gespalten und ...entstehen auch nach analogen Methoden, z. B. beim Erhitzen der Säure, oder besser ihres Anhydrides oder Chlorides mit dem betreffenden Amin, z. B.:

$$\underset{\text{Toluidin}}{C_6H_4(CH_3)NH_2} + CH_3.COCl = \underset{\text{Acettoluid}}{C_6H_4(CH_3).NH.C_2H_3O} + HCl.$$

7. Durch Erwärmen mit Chloroform und alkoholischem Kali geben die primären Basen wie jene der Fettreihe betäubend riechende Isonitrile, *Carbylamine* (vgl. S. 119). Beim Erwärmen mit *Schwefelkohlenstoff* entstehen Sulfoharnstoffe, und aus diesen durch Phosphorsäure *Senföle* (s. S. 124 und 285).

8. Durch *salpetrige Säure* werden die primären rein aromatischen Amine (vgl. u. 10.) in saurer Lösung in *Diazoverbindungen* (s. d.), bei Abwesenheit von Säure in Diazoamidoverbindungen (s. d.) übergeführt.

Die Diazoverbindungen gehen beim Kochen mit Wasser in Phenole über, so dass indirect NH_2 gegen OH austauschbar ist, wie dies bei den primären Aminen der Fettreihe direct der Fall ist. Durch

Erwärmen der Amine mit Aethylnitrit in alkoholischer Lösung wird die Amidogruppe „eliminirt", d. h. gegen Wasserstoff ersetzt.

9. Die Oxydationsproducte der primären Basen sind sehr mannigfaltig; je nach den Bedingungen entstehen Phenole, Chinone, Azoverbindungen, Anilinschwarz etc. Ein Gemisch von Anilin und Toluidin giebt Fuchsin (s. d.).

10. Die Basen, welche das Amid in der Seitenkette enthalten, haben im Gegensatz zu den rein aromatischen Aminen ganz den Charakter der Amine der Fettreihe. Sie sind also z. B. *nicht in Diazoverbindungen überführbar.*

B. Secundäre Monamine.

Man hat zu unterscheiden: *„rein aromatische"* secundäre Monamine, wie Diphenylamin, von den *„gemischten"* secundären Basen, welche einen aromatischen Rest und ein Radical der *Fettreihe* enthalten.

Bildungsweisen. 1. Gemischte secundäre Basen entstehen aus den primären durch Behandeln mit *Jodmethyl* etc. (*Hofmann*), s. S. 360.

Die Reaction bleibt gewöhnlich nicht bei der Einführung eines Alkoholradicals stehen, sondern führt gleich weiter zu tertiären Basen. Um letzteres zu vermeiden, kann man das Jodalkyl etc. auf die acetylirten primären Basen (resp. deren Natriumverbindungen, *Hepp*), z. B. auf Acetanilid, einwirken lassen:

$$C_6H_5.NH(C_2H_3O) + CH_3J = C_6H_5.N(CH_3)(C_2H_3O) + HJ,$$

und die zunächst entstandene Acetylverbindung verseifen. Die secundären werden von den tertiären Basen durch Behandlung mit salpetriger Säure getrennt (s. u. Nitrosamine).

2. Rein aromatische secundäre Amine entstehen durch Erhitzen der *primären Basen* mit ihren *salzsauren Salzen*:

$$\begin{matrix} C_6H_5.NHH \\ +\,C_6H_5.NH_2.HCl \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!NH + NH_4Cl.$$

Auch „unsymmetrische" Basen (mit zwei verschiedenen Radicalen) sind so dargestellt worden.

3. Ferner entsteht Diphenylamin durch Erhitzen von Phenol mit Anilinchlorzink (s. z. B. B. **17**, 2639) und

4. durch Einwirkung von Brombenzol auf Anilinkalium (s. S. 360).

Verhalten. 1. Die gemischten secundären Basen haben ausgeprägt basische Eigenschaften, die rein aromatischen hingegen nicht (s. S. 358).

2. Abbau der gemischten Basen durch Salzsäure s. S. 359.

3. Der *Wasserstoff* der Imidgruppe ist noch durch ein *Alkohol-* oder *Säureradical* (auch gegen K oder Na) ersetzbar, z. B.:

$(C_6H_5)_2NH + CH_3J = HJ + (C_6H_5)_2N(CH_3)$ (Methyldiphenylamin);
$(C_6H_5)_2NH + (C_2H_3O)_2O = C_2H_4O_2 + (C_6H_5)_2N(C_2H_3O)$ (Acetyldiphenylamin).

4. Die secundären Basen geben weder Isonitril- noch Senfölreactionen (s. S. 124).

5. Mit *salpetriger Säure* entstehen die *Nitrosamine* (S. 124):

$$C_6H_5NH(CH_3) + NO.OH = H_2O + C_6H_5.N(NO).(CH_3)$$
Phenylmethylnitrosamin.

Diese Nitrosamine sind neutrale, in Wasser unlösliche Oele, welche beim Erhitzen mit Zinnchlorür wieder die secundären Basen zurückbilden und durch gelinde Reductionsmittel Hydrazine (s. S. 128) liefern.

Sie dienen zur Reindarstellung der secundären Basen, da nur sie aus der sauren Lösung eines Gemisches primärer, secundärer und tertiärer Basen durch Natriumnitrit als (nicht basische) Oele ausgefällt werden.

Digerirt man die Nitrosamine mit (alkoholischer) Salzsäure, so entstehen Verwandte des Nitrosodimethylanilins, indem die Nitrosogruppe „in den Kern wandert" (*O. Fischer* und *Hepp*, B. **19**, 2991; **20**, 1247):

$$C_6H_5—N(NO)—CH_3 = C_6H_4(NO)NH.CH_3.$$

C. Tertiäre Monamine.

Dieselben sind wieder entweder rein aromatische oder gemischte (fett-aromatische) Basen.

Bildungsweisen. 1. Gemischte Basen entstehen durch *Alkylirung* der primären oder secundären Basen (s. S. 360). Statt mit Methylchlorid oder -jodid kann man diese Basen mit Methylalkohol und Salzsäure erhitzen.

2. Triphenylamin (rein arom. Base) entsteht durch Einwirkung von Brombenzol, C_6H_5Br, auf Dikaliumanilin (vgl. S. 360):

$$C_6H_5NK_2 + 2\,C_6H_5Br = (C_6H_5)_3N + 2\,KBr.$$

Verhalten. 1. Die rein aromatischen tertiären Amine vermögen im Gegensatz zu den gemischten *keine Salze* zu bilden.

2. Mit Chloroform entstehen keine Isonitrile, mit Schwefelkohlenstoff keine Senföle, mit Säurechloriden keine Säurederivate; Jodmethyl bildet gleich quaternäre Verbindungen.

3. *Salpetrige Säure* wirkt auf die tertiären aromatischen Basen ein unter Bildung von *Nitrosoverbindungen*, welche die Nitrosogruppe an den Benzolkern gebunden enthalten:

$$C_6H_5.N.(CH_3)_2 + NO.OH = \underset{\text{Nitrosodimethylanilin}}{C_6H_4(NO).N(CH_3)_2} + H_2O.$$

(Unterschied von den tertiären Basen der Fettreihe.)

Solche Nitrosoverbindungen gehen (entgegen den Nitrosaminen, s. vor. S.) durch Reduction in Amidoverbindungen (Diamine, s. u.) über. — Ueber die Constitution dieser Nitrosobasen s. übrigens S. 370.

D. Die quaternären Basen

entsprechen vollkommen den quaternären Basen der Fettreihe. Das Trimethylphenylammoniumhydroxyd, $C_6H_5.N(CH_3)_3.OH$, z. B. ist eine farblose, stark alkalische, bitter schmeckende Substanz, welche in der Hitze in Dimethylanilin und Methylalkohol zerfällt. Nicht alle tertiären Amine sind im Stande, Ammoniumverbindungen zu liefern.

E. Diamine, Triamine etc.

Bildung. 1. Durch *Reduction* der *Di-(Poly-)nitrokohlenwasserstoffe* oder der *Nitroamido*-verbindungen. So entstehen aus den Dinitrobenzolen die Phenylendiamine, $C_6H_4(NH_2)_2$, siehe Tab. S. 357. Die o- und p-Diamine werden am besten aus den o- und p-Nitroamidoverbindungen (S. 368) gewonnen.

Analog entsteht Tetramidobenzol durch Reduction von zweifach nitrirtem m-Diamidobenzol.

2. Ferner kann man in ein Monamin [zumal ein secundäres oder tertiäres, wie $C_6H_5—N(CH_3)_2$] eine neue Amidogruppe in p-Stellung einführen, indem man jenes zunächst durch Paarung mit salzs. *Diazobenzol* (s. d.) in einen *Azofarbstoff*, z. B. Benzol-azo-dimethylanilin, überführt und diesen durch Reduction *spaltet* (siehe bei den Azoverbindungen).

In ganz analoger Weise sind auch Triamidoverbindungen darstellbar.

3. Darstellung von Diaminen aus *Nitrosoverbindungen tertiärer Amine*: siehe Amidodimethylanilin, $C_6H_4(NH_2)[N(CH_3)_2]$.

4. Alkylirte Orthodiamine entstehen durch die sog. Semidin-Umlagerung aus gewissen Hydrazoverbindungen (s. d.).

Verhalten. Die Diamine und Polyamine sind meist feste, in Tafeln oder Blättchen krystallisirende, unzersetzt destillirende

Verbindungen. In Wasser sind sie, zumal in der Wärme, leicht löslich. Sie sind farblos, bräunen sich indessen meistens schnell an der Luft. Ihre Unbeständigkeit wächst mit der Anzahl der vorhandenen Amidogruppen. Der leichten Oxydirbarkeit entsprechend, geben sie mit Eisenchlorid oft charakteristische Färbungen, so das o-Phenylendiamin eine dunkelrothe, das 1, 2, 3-Triamidobenzol eine violette, dann braune Farbe.

Die *drei isomeren* Arten von Diaminen *unterscheiden* sich wesentlich durch ihr Verhalten:

a) **Orthodiamine.** 1. Oxydation mit Eisenchlorid führt zu (roth gefärbten) Diamidophenazinen (siehe o-Phenylendiamin).

2. Die Monoacylverbindungen der o-Diamine gehen durch innere Anhydridbildung unter Ringschliessung in Derivate des Imidazols (A. **273**, 269), sog. „*Benzimidazole*“ oder „*Anhydrobasen*“, über. So entsteht bei der Reduction von o-Nitroacetanilid mit Zinn und Salzsäure Methylbenzimidazol, das auch als Derivat des Aethenylamidins, $CH_3—C\langle^{NH}_{NH_2}$ betrachtet werden kann (daher Phenyläthenylamidin, A. **209**, 339):

$$C_6H_4\langle^{NH.CO.CH_3}_{NO_2} + 6H - 2H_2O = C_6H_4\langle^{NH—CO.CH_3}_{NH_2}$$
$$= C_6H_4\langle^{NH}_{N}\rangle C—CH_3 + H_2O.$$

Auch beim directen Erhitzen der o-Diamine mit Säuren entstehen derartige Verbindungen.

3. Zwischen *Aldehyden* und den salzsauren Diaminen tritt eine ähnliche Reaction ein, es entstehen ebenfalls Benzimidazolderivate, die sog. *Aldehydinbasen* (*Ladenburg*, B. **11**, 590; **19**, 2025; s. ferner **27**, 2187) unter Freiwerden von Chlorwasserstoff.

4. *Glyoxal* und manche *α-Diketone* geben mit o-Diaminen Chinoxalin (s. d.) und Derivate, analog ferner *α-Ketonalkohole*, z. B. Benzoïn, Dihydrochinoxaline. — Mit Sulfocyanwasserstoff entstehen Senföle (A. **221**, 1).

5. *Salpetrige Säure* führt die o-Diamine in die sog. *Azimido*verbindungen über, z. B. das o-Phenylendiamin in Azimidobenzol, = Amidoazophenylen, $C_6H_4\langle^{NH}_{N}\rangle N$ (B. **9**, 219, 1524; **15**, 1878, 2195; **19**, 1757).

b) **Metadiamidobasen.** 1. Durch *salpetrige Säure* (selbst Spuren) entstehen gelbbraune *Farbstoffe* (siehe Bismarckbraun).

2. Mit *Diazobenzolchlorid* entstehen *Azofarbstoffe* (s. Chrysoidin).

3. Mit *Nitrosodimethylanilin*, oder beim Zusammenoxydiren mit Para-Diaminen entstehen *blaue*, beim darauf folgenden Kochen *rothe Farbstoffe* (s. Toluylenroth).

4. Mit CNSH bilden sich Phenylendiharnstoffe (A. **221**, 1).

c) **Paradiamidoverbindungen.** 1. Beim Erwärmen mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht *Chinon*, $C_6H_4O_2$ (s. d.), resp. ein Homologes, am Geruch erkennbar.

2. Die p-Diamine, welche eine primäre Amidogruppe enthalten, geben in verdünnter, saurer, schwefelwasserstoffhaltiger Lösung mit Eisenchlorid *violette* resp. *blaue* schwefelhaltige *Farbstoffe* der Thiodiphenylamingruppe.

3. Durch gemeinschaftliche Oxydation von Paradiaminen, welche eine Amidogruppe enthalten, mit einem Monamin oder einem Meta-Diamin entstehen Indamine (s. d.).

Anilin.

Anilin, *Amidobenzol*, *Phenylamin*, $C_6H_5.NH_2$ (s. S. 356).

Wurde zuerst beobachtet 1826 von *Unverdorben* bei der trockenen Destillation des Indigo („Krystallin"), dann von *Runge* 1834 im Steinkohlentheer („Kyanol"); wurde von *Fritsche* 1841 durch Destillation von Indigo mit Kali („Anilin"), von *Zinin* 1842 durch Reduction von Nitrobenzol („Benzidam") dargestellt und von *A. W. Hofmann* 1843 genau untersucht.

Vorkommen im Steinkohlentheer und im Knochenöl.

Darstellung. Fabrikmässig wird das Anilin (seit 1864) durch Reduction von Nitrobenzol mit Eisenspänen und wenig Salzsäure und darauf folgende Destillation mit Wasserdämpfen dargestellt. — Es bildet eine farblose, ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwachem, eigenthümlichem Geruch und brennendem Geschmack, die sich an der Luft bald gelb bis braun färbt und schliesslich verharzt. S.-P. 183°. Specif. Gew. $(0^0) = 1{,}036$. Löst sich in 31 Thln. Wasser. Brennt mit russender Flamme. Giftig. Wirkt nicht auf Lackmus. Ist in der Hitze stärker, in der Kälte schwächer als Ammoniak. Die Salze reagiren sauer. Ist ein gutes Lösungsmittel für manche sonst schwer lösliche Verbindungen (Indigo, Schwefel).

Das *Verhalten* des Anilins ist sehr sorgfältig untersucht worden. Oxydation in alkalischer Lösung (durch Permanganat z. B.) führt zu Azobenzol; durch Wasserstoffsuperoxyd oder Permanganat entsteht auch etwas Nitrobenzol. Mit Arsensäure entsteht besonders das Violanilin, $C_{18}H_{15}N_3$ (?) (ein violetter Farbstoff), desgleichen unter dem oxydirenden Einfluss des Nitrobenzols. Eine Lösung von freiem Anilin wird durch Chlorkalklösung vorübergehend violett gefärbt (empfindliche Reaction). Die

Lösung in conc. Schwefelsäure wird durch ein Körnchen Bichromat erst roth, dann blau. Kaliumbichromatlösung erzeugt in einer sauren Anilinsulfatlösung einen dunkelgrünen, dann schwarzen Niederschlag (Anilinschwarz), dann tritt Bildung von Chinon (s. d.) ein. Ein Gemisch von Anilin und Toluidin ist oxydirbar zu Fuchsin, Mauvanilin etc.; ein Gemisch von Anilin und p-Diaminen zu Safraninen (s. d.). Vgl. auch bei „Induline".

Chlor (s. unten) liefert Trichloranilin, Jod Monojodanilin; chlorsaures Kali und Salzsäure Chloranil. Einwirkung von salpetriger Säure: siehe Diazoverbindungen; von Salpetersäure: siehe Nitranilin; von Schwefelsäure: siehe Sulfanilsäure. Erhitzen mit Glycerin und conc. Schwefelsäure bei Gegenwart von Nitrobenzol führt zum Chinolin. Kochen mit Schwefel bildet Thioanilin, $(C_6H_4.NH_2)_2S$; Erhitzen mit Harnstoff Diphenylharnstoff, $CO(NHC_6H_5)_2$, unter Austritt von Ammoniak. *Zu letzterer Reaction sind viele Analoga bekannt.*

Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Anilin entsteht unter gewissen Bedingungen **„Anhydro-formaldehydanilin"**, $[C_6H_5{-}N{=}CH_2]_x$, (weisse Krystalle), welches sich mit weiterem Anilin durch Salzsäure zu Diamidodiphenylmethan (s. d.) condensirt.

Salze. **Salzsaures Anilin**, $C_6H_5.NH_2$, HCl: grosse weisse Tafeln, sich an der Luft leicht grünlichgrau färbend, unzersetzt destillirbar. — **Anilinsulfat**, $(C_6H_7N)_2$, H_2SO_4: schöne weisse, in Wasser schwer lösliche Krystallblätter. — **Salzsaures Anilin-Platinchlorid**, $(C_6H_7N, HCl)_2$, $PtCl_4$: gelbe, in Wasser ziemlich leicht lösliche Blättchen. — Ein Reductionsproduct des Anilins, das

Aminohexahydrobenzol, Hexamethylenamin, $C_6H_5.NH_2.H_6$, eine farblose, stark basische, coniinartig riechende Flüssigkeit, S.-P. 134°, wurde aus Ketohexahydrobenzol (s. d.) dargestellt (*Baeyer*, A. 278, 103).

Substitutionsproducte des Anilins.

Anilin wird durch Halogene weit leichter wie Benzol substituirt, so dass durch Chlor oder Brom in wässeriger Lösung gleich drei Halogenatome eintreten; Jod bildet Monojodanilin. Zur Darstellung von **Monochlor-(brom-)-anilin** „schützt" man das Anilin, indem man es in Form der Acetylverbindung (d. i. des Acetanilids) verwendet. Dies wird durch Chlor in wässeriger Suspension hauptsächlich in **p-Chlor-acetanilid** übergeführt, durch dessen Verseifung man leicht p-Chloranilin erhält (weisse Krystalle, Sm.-P. 71°, S.-P. 231°). Die o- und m-Verbindungen (beide flüssig) stellt man indirect dar, z. B. durch Reduction von o- oder m-Chlor-(Brom-)-nitrobenzol.

In den Monochlor-(brom-)-anilinen ist der *basische* Charakter durch den Eintritt des Halogens *abgeschwächt*, am meisten in den

o-Verbindungen. Das (α-)**Trichloranilin**, $C_6H_2Cl_3(NH_2)$ (Krystalle, unzersetzt flüchtig), verbindet sich mit Säuren nicht mehr. — o- und p-Chloranilin können nur noch zwei Atome Chlor aufnehmen unter Bildung des Trichloranilins: $NH_2 : Cl : Cl : Cl = 1 : 2 : 4 : 6$; m-Chloranilin aber kann auch in **Tetra-** und **Pentachloranilin** übergeführt werden.

Die **Bromaniline** verhalten sich durchweg ähnlich.

Nitraniline.

Anilin wird von conc. Salpetersäure gleichfalls weit *energischer* angegriffen wie Benzol. Zur Bildung der Mononitroproducte muss man das Anilin (wie oben) „schützen", was durch Verwendung seiner Acetyl- oder Oxalylverbindung, oder durch Nitriren bei Gegenwart von viel concentrirter Schwefelsäure erreicht wird. In letzterem Falle entstehen alle drei Nitraniline, am wenigsten die o-Verbindung. Beim Nitriren von Acetanilid entstehen o- und überwiegend **p-Nitracetanilid**, $C_6H_4(NO_2)(NH.C_2H_3O)$, welche leicht durch Kali oder Salzsäure verseift werden.

Auch entstehen o- und p-Nitranilin beim Erhitzen des o- und p-Chlor- oder Bromnitrobenzols, oder der Aether der entsprechenden o- und p-Nitrophenole, $C_6H_4(NO_2)(O.C_2H_5)$, oder dieser Nitrophenole selbst (B. **19**, 1749) mit Ammoniak auf 180°. o-Nitranilin wird ferner dargestellt durch Nitriren der Acetylsulfanilsäure (B. **19**, 985).

Die Nitraniline werden ferner aus den entsprechenden Dinitrobenzolen durch partielle Reduction erhalten (z. B. durch Schwefelammonium).

Die drei Nitraniline (s. Tab. S. 357) bilden gelbe, in Alkohol leicht, in Wasser sehr wenig lösliche Nadeln oder Prismen. Die o- und m-Verbindung sind mit Wasserdämpfen flüchtig, das p-Nitranilin nicht. Durch Reduction gehen sie in die Phenylendiamine über.

o- und p-Nitraniline geben beim Kochen mit Alkalien Nitrophenole:

$$C_6H_4(NO_2)(NH_2) + H.OH = C_6H_4(NO_2)OH + NH_3.$$

Auch **Di-** und **Trinitranilin** sind bekannt; letzteres, das **Pikramid**, $C_6H_2(NO_2)_3(NH_2)$ (gelbe Nadeln, Sm.-P. 188°), verhält sich wie ein Amid der Pikrinsäure, $C_6H_2(NO_2)_3OH$, indem es in letztere sehr leicht durch verseifende Mittel übergeht. Vergl. S. 334.

Sulfosäuren des Anilins siehe bei „Sulfosäuren".

Alkylirte Aniline.

Methylanilin, $C_6H_5NH.(CH_3)$ (*Hofmann*), aus technischem Methylanilin (aus salzsaurem Anilin + Methylalkohol)

durch Vermittelung seines Nitrosamins oder auch nach S. 362 gewonnen (s. B. **10**, 327, 588), ist etwas leichter wie Wasser; riecht anilinähnlich, aber etwas stärker und aromatischer.

Sein Sulfat ist nicht krystallisirbar und ätherlöslich. Chlorkalklösung färbt es violett, dann braun. Uebergang in p-Toluidin: S. 359.

Methylanilin-nitrosamin, $C_6H_5.N(NO)(CH_3)$ (Bildung s. o.; ferner durch Methylirung von Phenylnitrosamin, s. d.), ist ein gelbes, aromatisch riechendes, nicht für sich, aber mit Wasserdämpfen destillirbares Oel ohne basische Eigenschaften. Es zeigt die *„Liebermann'sche (Nitroso-) Reaction"*, indem es, wenn man es mit Phenol und Schwefelsäure erwärmt, dann mit Wasser verdünnt und mit Kalilauge übersättigt, eine intensiv blaue Färbung giebt. *Diese Reaction ist allen Nitrosaminen und vielen anderen Nitrosoverbindungen eigenthümlich* (siehe B. **15**, 1529).

Dimethylanilin, $C_6H_5.N(CH_3)_2$ (*Hofmann*), ist ein scharf basisch riechendes, in der Kälte erstarrendes Oel. Seine Salze sind nicht krystallisirbar. Es verbindet sich mit Jodmethyl schon in der Kälte zu $N(C_6H_5)(CH_3)_3J$, welches durch Destillation wieder in die Componenten zerfällt. Zugehörige Ammoniumbase: s. S. 364. Chlorkalk färbt das Dimethylanilin nur schwach gelblich. — Ein Wasserstoffatom [das zu $N(CH_3)_2$ in p-Stellung befindliche] ist in ihm leicht beweglich, z. B. durch salpetrige Säure gegen eine Nitrosogruppe austauschbar (s. S. 363); daher tritt das Dimethylanilin mit Säurechloriden, Aldehyden etc. vielfach zu complicirteren Substanzen zusammen, so mit Formaldehyd zu Tetramethyldiamidodiphenylmethan; mit Carbonylchlorid, $COCl_2$, zu Tetramethyldiamidobenzophenon (s. d.) resp. zu Methylviolett (s. d.); mit Benzaldehyd zu Leukomalachitgrün (s. d.) u. s. f. Gelinde Oxydationsmittel (z. B. Chloranil) führen es in Methylviolett über.

p-Nitrosodimethylanilin, $C_6H_4(NO).N(CH_3)_2$ (Constit. s. u.), bildet schöne grüne Blättchen oder Tafeln vom Sm.-P. 85°; sein salzsaures Salz gelbe Nadeln. Dient zur Darstellung von Farbstoffen (Methylenblau, Indophenol, Gallocyanin etc.). Wird durch Kaliumpermanganat oder Ferridcyankalium zu p-**Nitrodimethylanilin**, $C_6H_4(NO_2).N(CH_3)_2$ (Sm.-P. 162°), oxydirt (welches man auch direct neben der m-Verbindung durch Nitriren von Dimethylanilin gewinnt), und durch nascirenden Wasserstoff in das zu den p-Diaminen (S. 373) gehörende Amidodimethylanilin, $C_6H_4(NH_2).N(CH_3)_2$, verwandelt. Kochen mit Natron führt Nitrosodimethylanilin in Nitrosophenol und Dimethylamin über.

Verwandt sind: p-**Nitrosoanilin**, $C_6H_4(NO)(NH_2)$ (Constit. s. u.), blaue Nadeln, welches durch Einwirkung von Ammoniumacetat

auf Nitrosophenol entsteht (B. **20**, 2471), und p-**Nitrosomonomethylanilin**, $C_6H_4(NO)(NH.CH_3)$ (Constit. s. u.), grüne Blätter oder stahlblaue Prismen, welches durch Einwirkung alkoholischer Salzsäure aus Methylanilinnitrosamin durch Umlagerung sich bildet (s. S. 363).

Das Nitrosophenol ist ein Chinonderivat, $C_6H_4\lessdot^{O}_{N.OH}$; daher enthält Nitrosodimethylanilin wahrscheinlich keine Nitroso-, sondern eine Isonitrosogruppe, entsprechend den Formeln (B. **20**, 532, 1569): $C_6H_4\lessdot^{N.OH}_{N(CH_3)_2Cl}$ (salzsaures Salz) und $C_6H_4\lessdot^{N>O}_{N(CH_3)_2}$ (freie Base). Entsprechendes gilt für Nitroso-anilin und -methylanilin.

Di- und Triphenylamin.

Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$ (*Hofmann*), bildet angenehm blumenartig riechende, weisse Blätter von brennendem, aromatischem Geschmack; es ist in Wasser kaum, in Alkohol, Aether und Ligroïn leicht löslich. Das **salzsaure Salz**, $C_{12}H_{11}N,HCl$ (s. S. 358), ein weisses Krystallmehl, bläut sich an der Luft. Eine Lösung von Diphenylamin in concentrirter Schwefelsäure wird durch Spuren von Salpetersäure intensiv blau gefärbt (sehr empfindliche Reaction auf Salpetersäure). Bildet beim Erhitzen mit Ameisensäure und Chlorzink Acridin (s. d.). Dient zur Darstellung von Diphenylaminblau und von Aurantia (s. u.).

Das **Diphenylnitrosamin**, $(C_6H_5)_2N.NO$, mittelst Aethylnitrit gewonnen, bildet diamantglänzende, gelbliche Tafeln. Das **o-p-Dinitrodiphenylamin**, $(C_6H_4.NO_2)_2NH$, bildet rothe Nadeln, die analoge p-Verbindung gelbe Prismen. **Hexanitrodiphenylamin**, $C_{12}H_5(NO_2)_6N$, bildet gelbe Prismen und hat die Eigenschaften einer schwachen Säure (acidificirender Einfluss der Nitrogruppen auf den Imidwasserstoff); sein Ammoniaksalz ist ein gelber Farbstoff, der früher unter dem Namen *Aurantia* verwendet wurde. Ueber **Amido-** (und **Oxy-**)**verbindungen des Diphenylamins** (Tab. S. 357) und daraus derivirende Farbstoffe siehe bei Chinonen (Indamine etc.) und auch bei Safranin.

Durch Methylirung des Diphenylamins entsteht das (flüssige) **Methyldiphenylamin**, $(C_6H_5)_2N.CH_3$.

Thiodiphenylamin, $C_{12}H_9NS, = NH\lessdot^{C_6H_4}_{C_6H_4}>S$, entsteht durch Erhitzen von Diphenylamin mit Schwefel. Gelbliche Blätter. Sm.-P. 180°. Unzersetzt destillirbar.

Triphenylamin, $N(C_6H_5)_3$, bildet grosse Tafeln. Siehe S. 358.

Säurederivate des Anilins, Anilide.

Phenylsulfaminsäure, $C_6H_5.NH.(SO_3H)$, ist der Typus der noch wenig bekannten organischen Sulfaminsäuren, $SO_2\lessdot^{OH}_{NR_2}$, welche

aus den Aminen durch Einwirkung von Schwefelsäurechlorhydrin oder -anhydrid in der Kälte entstehen, z. B. in Chloroformlösung. Die freien Säuren sind sehr unbeständig, ähnlich der Aethylschwefelsäure; die Salze, z. B. phenylsulfaminsaurer Baryt, $[C_6H_5.NH.SO_3]_2Ba$, beständiger und krystallisirbar. Vgl. B. **23**, 1653; **24**, 360; **27**, 1241.

Formanilid, $C_6H_5.NH.(CHO)$, aus Anilin und Ameisensäure darstellbar, giebt zweierlei Alkylderivate: $C_6H_5.(NCH_3).CHO$ und $C_6H_5.N:CH(OCH_3)$, je nachdem man sein Natrium- oder sein Silbersalz mit Alkyljodid behandelt (vgl. die Tautomerie der Säureamide S. 191; ferner B. **23**, R. 659; A. **287**, 360).

Acetanilid, $C_6H_5.NH.(C_2H_3O)$. Am bequemsten durch mehrtägiges Sieden von Anilin mit Eisessig oder durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Anilin bei Gegenwart von Natronlauge (B. **23**, 2962) darstellbar.

Schöne weisse Prismen, vom Sm.-P. 115° und S.-P. 304°, in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich. Leicht verseifbar (s. S. 361). Findet als Fiebermittel, „*Antifebrin*", Verwendung. Sein Imidwasserstoffatom ist gegen Natrium ersetzbar unter Bildung des krystallinischen *Natriumacetanilids* (s. S. 189), $C_6H_5.N.Na(C_2H_3O)$, das von Wasser wieder zersetzt wird.

Diacetanilid, $C_6H_5.N(C_2H_3O)_2$, entsteht aus Anilin oder Acetanilid durch energische Einwirkung von Acetylchlorid oder -anhydrid. Krystalle, Sm.-P. 37°. Zerfällt durch Verseifung leicht in Acetanilid und Essigsäure. — Aus Acetanilid entsteht durch Erhitzen mit Phosphorpentasulfid

Thioacetanilid, $CH_3—CS.NHC_6H_5$ (analog Acetothiamid, S. 192); durch Erhitzen mit Chlorzink der Farbstoff Flavanilin (s. d.)

Methylacetanilid, $C_6H_5.N(CH_3)(C_2H_3O)$, *Exalgin*, soll als Mittel gegen Kopfschmerz verwendet werden. Weisse Nadeln.

In *fast allen Verbindungen* der *Fettreihe*, welche *Ammoniak*-abkömmlinge von Alkoholen oder Säuren oder Alkoholsäuren sind und noch unersetzten Ammoniakwasserstoff enthalten, *kann man letzteren* (meist indirect, z. Th. oder ganz) *gegen Phenyl ersetzen*. Dadurch entsteht eine ausnehmend grosse Zahl phenylirter (auch tolylirter, xylylirter etc.) Verbindungen, z. B.:

Phenylglycocoll, *Phenylglycin* $\begin{matrix}CH_2—NH.C_6H_5\\ CO.OH\end{matrix}$, aus Chloressigsäure und Anilin; giebt beim Schmelzen mit Alkali Indigo (s. d.);

Phenylimidobuttersäure, $CH_3—C(NC_6H_5)—CH_2—CO_2H$, aus Anilin und Acetessigsäure(ester);

Carbanilid, $CO(NHC_6H_5)_2$, aus Phosgen und Anilin (s. a. S. 376);

Phenylcyanat, $CO:N.C_6H_5$, aus Phosgen und salzsaurem Anilin (eine scharf riechende, zu Thränen reizende, den Cyansäureestern ganz analoge Flüssigkeit);

Phenylsenföl, $C_6H_5N:CS$ (S.-P. 222°), von Senfölcharakter;

Diphenylsulfoharnstoff, $CS(NHC_6H_5)_2$, aus Anilin durch Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff darstellbar (glänzende Blätter; Sm.-P. 154°; wird durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in Phenylsenföl und Anilin gespalten);

Mono-, Tri- und **Tetraphenylsulfoharnstoff**; **phenylirte Guanidine** u. s. f. Siehe auch Tab. S. 357.

Homologe des Anilins (siehe Tab. S. 357).

1. Die drei *Toluidine*, $C_6H_4(CH_3)(NH_2)$, entstehen durch Reduction der drei Nitrotoluole (S. 355). **p-Toluidin** (*Muspratt* und *Hofmann* 1845) ist fest, **o-Toluidin** flüssig. Dieselben sind auch im Steinkohlentheeröl vorhanden.

Das rohe technische Nitrotoluol giebt bei der Reduction ein Gemisch von o- und p- neben wenig m-Toluidin; die ersteren sind z. B. auf Grund der relativen Schwerlöslichkeit des p-Toluidinoxalats von einander zu trennen (s. a. z. B. B. **16**, 908).

Das **m-Toluidin** (flüssig) lässt sich aus m-Nitrotuol oder m-Nitrobenzaldehyd darstellen (s. z. B. B. **15**, 2009).

Die Siedepunkte der drei isomeren Toluidine sind fast identisch (198 bis 200°); hingegen sind die Schmelzpunkte der Acetylverbindungen sehr verschieden (o-: 107°, p-: 147°, m-: 65°), und letztere dadurch für die Charakterisirung der Toluidine von Wichtigkeit.

o-Toluidin wird durch Chlorkalklösung violett, durch Eisenchlorid blau gefärbt, nicht aber das p-Toluidin. Ueberführung durch Oxydation in Fuchsin s. d. — Schützt man bei der Oxydation die Amidogruppe durch Einführung von Acetyl, so kann man das Methyl zu Carboxyl oxydiren und so zu *Amidobenzoësäure* gelangen, während die Amidoverbindungen durch Kaliumpermanganat in Azoverbindungen (s. S. 374) übergeführt werden.

Verbindungen, wie **Methyl-** und **Dimethyl-p-Toluidin**, **Acettoluid**, $C_6H_4(CH_3).NH(C_2H_3O)$, **Ditolylamin**, $\{C_6H_4(CH_3)\}_2NH$, **Tolylphenylamin**, $NH(C_6H_5)(C_6H_4.CH_3)$, **Nitrotoluidine**, $C_6H_3(CH_3)(NO_2)(NH_2)$, etc. sind in grosser Zahl dargestellt, und den entsprechenden Phenylverbindungen ähnlich.

Tetrahydro-m-Toluidin, $C_6H_4CH_3.NH_2.H_4$, S.-P. 154°, eine starke Base von ammoniak- und campherartigem Geruch, ist synthetisch aus Methylen- bis-acetessigester erhalten worden (s. d.; A. **281**, 101).

2. **Benzylamin**, $C_6H_5—CH_2.NH_2$, das alkolische Amin des Benzylalkohols, ist isomer den Toluidinen. Entsteht (neben

Di- und **Tribenzylamin**) durch Erhitzen von Benzylchlorid, $C_6H_5-CH_2Cl$, mit Ammoniak; besser bei der Reduction des Benzaldehyd-phenylhydrazons (B. **19**, 1928). Farblose basische Flüssigkeit, S.-P. 183°. Sein *Verhalten* (s. S. 360) ist durchaus *analog* dem des *Methylamins*, als dessen Phenylabkömmling es zu betrachten ist.

3. *Xylidine*, $C_6H_3(CH_3)_2.NH_2$, können der Theorie nach in sechs isomeren Modificationen existiren, welche alle bekannt sind. Das **Amido-o-xylol**, ($CH_3:CH_3:NH_2 = 1:2:4$), ist fest (Sm.-P. 49°), die fünf anderen sind flüssig. Die Siedepunkte liegen zwischen 212 und 226°. Das technische Xylidin enthält fünf dieser Verbindungen, darunter wesentlich **m-Xylidin**, ($CH_3:CH_3:NH_2 = 1:3:4$), S.-P. 212°, und **Paraxylidin** (1:4:2); es dient zur Darstellung von Azofarbstoffen.

4. *Amidotrimethylbenzole*, $C_6H_2(CH_3)_3NH_2$. Durch Erhitzen von salzsaurem Xylidin und Methylalkohol auf etwa 300° entsteht salzsaures Amidotrimethylbenzol. Man hat so dargestellt das *ψ*-(**Pseudo-**) **Cumidin** (*Amidopseudocumol*, $CH_3:CH_3:CH_3:NH_2 = 1:2:4:5$, Sm.-P. 63°, S.-P. 235°) und das **Mesidin** (*Amidomesitylen*, Constitution 1:3:5:2; fl.; S.-P. 230°). Das *ψ*-Cumidin dient gleichfalls zur Darstellung von Azofarbstoffen.

Isomer mit den obigen Basen sind **Amidoäthylbenzol**, $C_6H_4(NH_2).(C_2H_5)$, und **Amidopropylbenzol**, $C_6H_4(NH_2)(C_3H_7)$.

5. Ferner kennt man z. B. **Amidoisobutylbenzol**, $C_6H_4(C_4H_9)(NH_2)$; **Tetramethylamidobenzole**, $C_6H(CH_3)_4.NH_2$ (*Amidodurol*, *Prehnidin*); **m-Isocymidin**, $C_6H_3(CH_3)(C_3H_7)NH_2$, und **Pentamethylamidobenzol**, $C_6(CH_3)_5.NH_2$.

Diamine und Polyamine (s. a. S. 364).

1. Unter den **Phenylendiaminen**, $C_6H_4(NH_2)_2$ (s. Tab. S. 357), ist die **Meta**-verbindung (*Zinin* 1844) am leichtesten — durch Reduction von m-Dinitrobenzol — zugänglich. Tafeln. Geht durch salpetrige Säure in Bismarckbraun über; schon höchst geringe Mengen von salpetriger Säure können an der mit dem Diamin eintretenden Gelbfärbung erkannt werden (s. B. **14**, 1015). Das **Para-***Phenylendiamin* (*Hofmann* 1863; Blätter, salzsaures Salz: weisse Tafeln) giebt mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid in saurer Lösung den violetten schwefelhaltigen Farbstoff Thionin (s. d.). Ein Gemisch der Para- mit der Metaverbindung liefert bei der Oxydation schliesslich ein Diamidophenazin (s. d.). Sein unsymmetrisches Dimethylderivat, das **p-Amidodimethylanilin**, $C_6H_4(NH_2)[N(CH_3)_2]$, nach S. 369 und auch durch Reduction des Azofarbstoffs Helianthin (S. 385) darstellbar (B. **16**, 2235), bildet mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid das Methylenblau (empfindliche Reaction auf Schwefelwasserstoff). Das **Ortho-***Phenylendiamin* (*Griess* 1861) wird durch Erhitzen mit Brenzcatechin in Hydrophenazin

(s. d.), durch Oxydation mit Eisenchlorid in ein Diamidophenazin (s. d.) übergeführt. Vgl. B. **23**, 841. Ein **p-Diamidohexamethylen** ist bekannt (B. **22**, 2168).

2. Das **o-p-Toluylendiamin,** $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$ (1 : 2 : 4) ist als m-Diamin leicht durch Reduction des gewöhnlichen Dinitrotoluols (S. 355) darstellbar. Dient zur Darstellung von Toluylenroth etc. Das **m-p-*Toluylendiamin,*** $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$ (1 : 3 : 4), ist das am leichtesten zugängliche o-Diamin (aus Acet-p-toluid durch Nitriren, Verseifung und Reduction).

3. Homolog sind die **Xylylendiamine,** $C_6H_2(CH_3)_2(NH_2)_2$.

4. **Tetramidobenzole,** $C_6H_2(NH_2)_4$, siehe S. 364; B. **20**, 328; **22**, 1648; **23**, 2815; **25**, 283, und **Pentamidobenzol,** $C_6H(NH_2)_5$, siehe B. **26**, 2304, sind sehr unbeständige, durch Oxydation leicht veränderliche Verbindungen.

XXI. Diazo- und Azoverbindungen; Hydrazine und Hydroxylamine.

A. Diazoverbindungen.

Zwischen den primären Amidoverbindungen der Benzolreihe und jenen der Fettreihe zeigt sich ein charakteristischer Unterschied im Verhalten gegen salpetrige Säure. Die letzteren werden durch salpetrige Säure in Alkohole übergeführt, ohne dass ein Zwischenproduct entstände (s. S. 124):

$$C_2H_5.NH_2 + NO.OH = C_2H_5.OH + N_2 + H_2O.$$

Die aromatischen Amine können zwar eine analoge Umwandlung (s. a. S. 375) erleiden, aber es entstehen wohl charakterisirte Zwischenproducte, die sogenannten Diazoverbindungen, welche von besonderer wissenschaftlicher wie technischer Bedeutung sind. Dieselben sind von *P. Griess* (1860) entdeckt und genauer untersucht worden (Ann. **121**, 257; **137**, 39).

Bildung. Leitet man in einen Brei von salpetersaurem Anilin und verdünnter Salpetersäure Salpetrigsäuregas ein, so löst sich das Anilinsalz auf und es entsteht eine Flüssigkeit, aus welcher durch Alkohol und Aether schöne, lange, weisse Nadeln von salpetersaurem Diazobenzol, $(C_6H_5N_2).NO_3$, gefällt werden. Dieselben sind an trockener Luft ziemlich beständig, an feuchter Luft zersetzen sie sich leicht und sind ausgezeichnet durch ihre Fähigkeit, beim Erhitzen oder durch Stoss aufs Heftigste zu explodiren. Die zugehörige Base, das Diazo-

benzol (S. 377), scheint die Formel $(C_6H_5.N_2).OH$ zu besitzen (so wie dem Salz KNO_3 die Base KOH entspricht).

In ähnlicher Weise entstehen aus salzsaurem, schwefelsaurem etc. Anilin bei Gegenwart freier Säure andere Salze des Diazobenzols, z. B. salzsaures Diazobenzol, $C_6H_5N_2.Cl$, schwefelsaures Diazobenzol, $(C_6H_5N_2).SO_4H$. Auch $PtCl_4$-, $AuCl_3$- etc. Doppelsalze existiren. Die Homologen des Anilins, ferner manche Diamine zeigen ein gleiches Verhalten; z. B. giebt das p-Toluidin salzsaures (etc.) Diazotoluol, $C_6H_4(CH_3)N_2.Cl$ etc.

Die Diazoverbindungen werden meist wegen ihrer Unbeständigkeit und Explodirbarkeit nicht in fester Form isolirt, sondern nur in Lösung dargestellt.

Man löst z. B. ein Mol. Anilin in zwei oder mehr Mol. Salzsäure und lässt unter Eiskühlung langsam die berechnete Menge Natriumnitritlösung hinzufliessen. Die Flüssigkeit muss klar bleiben, und es darf keine nennenswerthe Stickstoffentwickelung eintreten.

Man behandelt auch wohl die Amidoverbindung, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, mit salpetriger Säure, oder lässt (in alkoholischer Lösung) Amyl- oder Aethylnitrit bei Gegenwart einer Mineralsäure einwirken.

Die Diazoverbindungen entstehen nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5.NH_2, HNO_3 \\ + \quad NO_2H \end{matrix} = C_6H_5.N_2.NO_3 + 2H_2O.$$

salpetersaures Anilin — salpeters. Diazobenzol

Man nennt die Ueberführung von Amido- in Diazo-verbindungen „**Diazotiren**".

Verhalten. 1. Gegen *Wasser*. Eine (schwefelsaure) Lösung eines Diazosalzes scheidet beim Erwärmen allen Stickstoff gasförmig aus, und es entsteht ein Phenol (S. 390), z. B.:

$$\begin{matrix} C_6H_5.N_2.Cl \\ + \quad OH \qquad H \end{matrix} = C_6H_5.OH + N_2 + HCl.$$

Diese sehr allgemein anwendbare Reaction gestattet also, *Amid gegen Hydroxyl auszutauschen*.

Der Begriff des „*Diazotirens*" wird zuweilen in dem erweiterten Sinn gebraucht, dass er ausser dem eigentlichen Diazotiren (s. v. S.) auch die sub 1. besprochene, wie die folgenden Reactionen mit einschliesst.

2. Gegen *Alkohol*. Werden Diazoverbindungen in fester Form (oder in concentrirter Schwefelsäure gelöst) mit absolutem Alkohol zum Sieden erhitzt, so wird die Diazogruppe meist durch Wasserstoff ersetzt. Der Alkohol giebt hierbei zwei Atome Wasserstoff ab und geht in Aldehyd über:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . & . N_2 & . Cl \\ + H & & H \end{matrix} = C_6H_6 + N_2 + HCl.$$

Auf diese Weise ist man im Stande, eine Diazogruppe, somit eine *Amidogruppe, aus* einem *Benzolderivat zu eliminiren.*

In mehreren Fällen tritt statt dieser Reaction ein Austausch der Diazogruppe gegen den Alkoholrest $O . C_2H_5$ ein unter Bildung von Aethyläthern von Phenolen; z. B. entstehen aus gechlorten Toluidinen statt Chlortoluolen gechlorte Kresoläthyläther (B. **17**, 2703; **22**, R. 658).

2a. In analoger Weise wirkt *Zinnchlorür* in alkalischer Lösung (vgl. hierzu B. **22**, R. 741 und sub 8a).

Desgleichen kann man Amid durch Wasserstoff ersetzen, indem man aus einer Amidoverbindung zunächst ein Hydrazin darstellt und dieses mit Kupfersulfat zersetzt (*Baeyer*, B. **18**, 89).

3. Beim Erwärmen einer Diazoverbindung mit einer Lösung von *Kupferchlorür* in Salzsäure tritt Austausch der Diazogruppe gegen Chlor ein (*Sandmeyer*, B. **17**, 1633; vgl. a. B. **23**, 1218, 1628; A. **272**, 143) (desgleichen bei der Destillation des Platindoppelsalzes der Diazoverbindung mit Soda, zuweilen auch schon beim Behandeln der Diazoverbindung mit rauchender Salzsäure, oder mit Salzsäure bei Gegenwart von Kupferpulver):

$$C_6H_5 . N_2 . Cl = C_6H_5Cl + N_2.$$

4. Erwärmen mit *Kupferbromür* führt analog in eine Brom-verbindung (*Sandmeyer*, B. **18**, 1492), Behandlung mit Jodwasserstoff (Jodkalium) oft in eine Jodverbindung über; Anwendung von Cyankupfer gestattet einen Austausch der Amidogruppe gegen Cyan (B. **17**, 2650):

$$2 C_6H_5 . N_2 . Cl + Cu_2Br_2 = 2 C_6H_5Br + Cu_2Cl_2 + N_2;$$
$$C_6H_5 . N_2 . Cl + KJ = C_6H_5J + KCl + N_2; \text{ etc.}$$

Austausch von Amid gegen Brom ist ferner möglich durch Kochen der Diazoperbromide (s. Diazobenzolperbromid) mit absolutem Alkohol.

5. Durch Schwefelwasserstoff entsteht aus Diazobenzolchlorid Phenylsulfid (s. d. und B. **15**, 1683); ferner bei Gegenwart von Kupferoxydul durch salpetrige Säure Nitrobenzol (s. S. 354), durch schweflige Säure Benzolsulfosäure, durch Rhodanwasserstoff Rhodanbenzol, C_6H_5—SCN, durch Cyansäure Phenylcyanat, durch Benzol und Aluminiumchlorid Diphenyl etc. (vgl. B. **23**, 738, 1218, 1454, 1628; **25**, 1086; **26**, 1996).

Diese Reactionen, von welchen man Nr. 1 bis 4 unter dem Namen **Griess**'sche **Reaction** zusammenfasst, sind ein ausserordentlich wichtiges Mittel zum Austausch von Nitro- resp. Amidogruppen gegen OH, H, Cl, Br, J und CN, und im Laboratorium von *vielfachster Anwendung.*

Soweit sie, wie bei Nr. 3 bis 5, unter dem Einfluss von Kupferoxydul und dessen Salzen oder von Kupferpulver verlaufen, führen sie speciell auch den Namen „*Sandmeyer*'sche Reaction".

6. Lässt man eine Diazoverbindung auf ein *primäres* oder *secundäres Amin* (oder salpetrige Säure auf dies Amin ohne Gegenwart von Säure) einwirken, so entstehen Diazoamidoverbindungen (S. 379), welche leicht in Amidoazoverbindungen (S. 383) übergehen. Mit *tertiären Aminen* entstehen diese Amidoazoverbindungen direct:

$$C_6H_5.N_2.Cl + NH_2.C_6H_5 = HCl + \underset{\text{Diazoamidobenzol}}{C_6H_5—N=N—NH.C_6H_5};$$

$$C_6H_5.N_2.Cl + C_6H_5.N(CH_3)_2 = HCl + \underset{\text{Dimethylamidoazobenzol}}{C_6H_5—N=N—C_6H_4.N(CH_3)_2}.$$

Auch mit den *m-Diaminen*, sowie mit *Phenolen* tritt analoge Reaction ein, in letzterem Falle entstehen Oxyazoverbindungen (siehe S. 383). Die bei der Einwirkung von Diazoverbindungen auf m-Phenylendiamin oder β-Naphtol (s. d.) eintretende Bildung von (orangerothem) Farbstoff ist eine sehr empfindliche Reaction auf erstere. Diazoamidoverbindungen zeigen dieselbe erst nach Mitwirkung von Essigsäure.

7. Durch starke Alkalien gehen viele Diazoverbindungen zunächst in Alkalisalze über, welche beim Erhitzen mit concentrirter Alkalilauge sich in die Alkalisalze der isomeren Isodiazoverbindungen, $R—N_2OK$ (*Nitrosamine*), umwandeln. Letztere Salze sind sehr beständig und zeigen nicht die sub 5. besprochene Azofarbstoffbildung mit Phenolen etc., werden aber durch Säuren in die Diazoverbindungen zurückverwandelt.

Gewisse Diazoverbindungen mit negativen Substituenten, z. B. diejenige des p-Nitranilins, werden schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Alkalien in Nitrosaminsalze übergeführt, welche mit schwachen Säuren zunächst in die freien Nitrosamine ($R—N_2OH$) und dann in die Säure-Salze der Diazoverbindungen übergehen.

8. Bei der Oxydation in alkalischer Lösung liefert Diazobenzol u. a. *Nitrosobenzol* (S. 356) und viel *Phenylnitramin*, $C_6H_5.NH.NO_2$. Glatter entsteht letzteres durch alkalische Oxydation des Phenylnitrosamins (s. o.) B. **26**, 471 ff.; **27**, 584, 915.

8a. Durch vorsichtige Reduction der Diazoverbindungen, z. B. mit Zinnchlorür, erhält man die *Hydrazine* (s. d.).

9. Mit Körpern, welche die Gruppe $—CH_2—CO$ enthalten (und einigen, diesen nahestehenden, B. **27**, 147), verbindet sich Diazobenzol in alkalischer Lösung unter Wasseraustritt, indem *Hydrazone* entstehen; aus Aceton z. B. das Diphenylhydrazon des Mesoxalaldehyds, $C_6H_5NH.N=CH—CO—CH=N.NHC_6H_5$ (B. **25**, 2793).

Aus Malonsäure entsteht durch Diazobenzol sog. *Formazylwasserstoff*, $C_6H_5N{=}N{-}CH{=}N{-}NHC_6H_5$, gleichzeitig Azokörper und Hydrazon (B. **25**, 3175, 3201; **27**, 320, 1679).

10. Lichtempfindliche Diazoverbindungen sind zur Anwendung in der Photographie vorgeschlagen worden (B **23**, 3131).

Constitution. Für die Diazoverbindungen hat man auf Grund ihrer Reducirbarkeit zu Hydrazinen und ihres Ueberganges in Azofarbstoffe (von der Constitution R—N=N—R′, s. u.) bis vor Kurzem allgemein die *Kekulé*'sche Formel $C_6H_5{-}N{=}N{-}X$ (X = Säurerest oder OH, OK etc.) angenommen.

Seit Auffindung der Isodiazoverbindungen und in Folge neuerer eingehenden Untersuchungen, besonders von *Bamberger* und *Hantzsch*, ist für die Säuresalze der Diazoverbindungen die ältere *Blomstrand*'sche Formel $C_6H_5N{\equiv}N$ (vgl. B. **29**, R. 93; $\dot{X}$ X = Säurerest bezw. Halogen) wieder in den Vordergrund gerückt.

Danach wären die normalen Diazosäuresalze zurückzuführen auf den *Diazoniumtypus* $C_6H_5\dot{N}{\equiv}N$, dessen fünfwerthiges N-Atom die stark basische Natur dieser mit dem Säurerest verbundenen Gruppe und die neutrale Reaction der Salze erklären würde. Bei Annahme dieser Formel lassen sich die Reactionen 1 bis 5 (S. 375 u. 376) sehr befriedigend, diejenigen sub 6 (Bildung von Diazoamido- und Azoverbindungen) etwas weniger einfach erklären.

Die Nitrosamine oder Isodiazoverbindungen werden von *Schraube* und *Schmidt* (B. **27**, 514) als nach der Formel (Me = Metall): $C_6H_5{-}$ (oder R–)NH—NO resp. R—NMe—NO constituirt aufgefasst, da sie durch Alkylirung die Nitrosamine secundärer Basen liefern:

$$R{-}NK{-}NO{-}CH_3J = R{-}N(CH_3){-}NO{-}KJ.$$

(Vgl. a. *v. Pechmann*, B. **27**, 672; *Bamberger*, B. **27**, 679.) Hingegen schreibt *Bamberger* ihnen die Formel R—N=N—OH (bezw. —OMe) zu, da er sie synthetisch aus Nitrosobenzol und Hydroxylamin darstellen konnte.

Hantzsch glaubt, dass die Alkalisalze (und Aether) der Diazoverbindungen (entgegen den Säuresalzen, denen auch er die Azoniumformel zuschreibt) die („normale") *Kekulé*'sche Formel besitzen, und betrachtet die Isodiazoverbindungen als die den ersteren (als „*Syn*"-verbindungen) entsprechenden Stereoisomeren („*Anti*"-verbindungen.) Vgl. u. a. B. **28**, 444, 1218, 1734, 2002.

Die *Salze* der *Diazoverbindungen* sind farblose, oft gut krystallisirende Verbindungen, die sich an der Luft und beim Aufbewahren häufig unter heftiger Explosion zersetzen. Sie sind in Wasser meist leicht, in Alkohol wenig, in Aether nicht löslich.

Diazobenzolchlorid, $C_6H_5{-}N_2{-}Cl$, bildet farblose Nadeln.

Diazobenzolnitrat, $C_6H_5—N_2.(NO_3)$ (s. S. 374). Nadeln.

Diazobenzolsulfat, $C_6H_5.N_2.(SO_4H)$, ist eine syrupförmige, krystallinisch erstarrende Masse (Prismen). Explodirt bei 160°.

Diazobenzolperbromid, $C_6H_5N_2.Br.Br_2$, entsteht aus Diazosalzen durch Zusatz von Bromwasserstoff und Bromwasser als dunkelbraunes, krystallinisch erstarrendes Oel. Gelbe Blättchen. Enthält zwei Atome Brom nur locker gebunden. Mit Ammoniak setzt es sich um zu dem ölförmigen **Diazobenzolimid,** $C_6H_5.N_3$, welches als Phenylderivat der Stickwasserstoffsäure, N_3H, zu betrachten ist:

$$C_6H_5.N_2Br_2 + NH_3 = 3\,HBr + C_6H_5.N\langle \begin{matrix} N \\ \vdots \\ N \end{matrix}$$ (Diazobenzolimid).

Dem entsprechend wird Dinitrodiazobenzolimid (aus Dinitranilin) durch alkohol. Kali gespalten in Dinitrophenol und *Stickwasserstoffsäure*, ein Weg, um mittelst organischer Verbindungen zu dieser Substanz zu gelangen (s. S. 221, 286).

Diazobenzolkalium, $C_6H_5.N_2.(OK)$ (*Griess*; *Schraube-Schmidt*), bildet weisse, perlmutterglänzende, leicht in Wasser und Alkohol lösliche Blättchen, aus deren wässeriger Lösung man durch Metallsalze andere Metallverbindungen, z. B. *Diazobenzolsilber*, darstellen kann.

p-Nitrodiazobenzolchlorid, $C_6H_4(NO_2)N_2Cl$, in Wasser leicht löslich, geht durch Aetznatron über in **p-Nitrophenylnitrosaminnatrium,** $C_6H_4(NO_2)—NNa—NO$ (?), gelbe Nadeln, in Wasser leicht löslich und als „Nitrosaminroth" zur Darstellung des rothen Azofarbstoffes mit β-Naphtol technisch wichtig.

Phenylnitramin, Diazobenzolsäure, nach (8) oder aus Anilin und N_2O_5 darstellbar (Krystalle, Sm.-P. 46°, S.-P. 98°), geht durch Einwirkung von Säuren in o-(und etwas p-)Nitranilin über. Durch (saure) Reduction entsteht Diazobenzol, dann Phenylhydrazin.

Azimidobenzol, $C_6H_4\langle \begin{matrix} N \\ NH \end{matrix} \rangle N$, entsteht aus o-Phenylendiamin und salpetriger Säure. Weisse Nadeln, Sm.-P. 98°. Von schwach basischem Charakter. Es ist als inneres Anhydrid des einseitig diazotirten Orthodiamins aufzufassen. Die isomere Formel $C_6H_4\langle \begin{matrix} N \\ | \\ N \end{matrix} \rangle NH$ liegt dem hypothetischen „*Pseudoazimidobenzol*" zu Grunde, von welchem Derivate bekannt sind (vgl. *Zincke*, A. 255, 339).

B. Diazoamidoverbindungen.

Die Diazoamidoverbindungen sind (z. Th. schwach) gelb gefärbte, krystallisirte, luftbeständige Verbindungen, die sich nicht mit Säuren verbinden.

Bildung s. S. 377.

Verhalten. 1. Die Diazoamidoverbindungen sind in ihrem Verhalten den *Diazoverbindungen* ganz *ähnlich*, indem sie meist

zunächst in ihre Componenten, Diazobenzol(salz) und Amin, gespalten werden, welches erstere dann in Reaction tritt.

Das Diazoamidobenzol liefert z. B. beim Kochen mit *Wasser* oder Salzsäure unter Stickstoff-Entwickelung Phenol (und Anilin); mit Bromwasserstoff giebt es Brombenzol und Anilin.

2. Durch erneute Einwirkung von *salpetriger Säure* in saurer Lösung werden sie völlig in Diazoverbindungen übergeführt, z. B.: $C_6H_5 . N_2 . NH . C_6H_5 + NO_2H + 2HCl = 2\,C_6H_5 . N_2 . Cl + 2\,H_2O$.

3. Sie *lagern* sich meist leicht in die isomeren Amidoazoverbindungen *um* (*Kekulé*).

Diese Umlagerung tritt besonders leicht bei Gegenwart von etwas salzsaurer Aminbase ein. Man erklärt sie durch folgender Einwirkung der letzteren auf die Diazoamidoverbindung nach folgender Reaction: $C_6H_5 . N_2 . NH . C_6H_5 + C_6H_5 . NH_2 = C_6H_5 . N_2 . C_6H_4 . NH_2 + NH_2 . C_6H_5$, bei welcher das Anilin (Amin) stets regenerirt wird, so dass eine geringe Menge desselben zur Umsetzung ausreicht (anderer Erklärungsversuch B. **25**, 1376). *Der Stickstoff des Amins nimmt hierbei der Azogruppe* (—N=N—) *gegenüber die Parastellung ein.*

Diese Umwandlung tritt bei den Diazoamidoverbindungen des Anilins, sowie des o- und m-Toluidins sehr leicht ein, während sie bei der p-Verbindung schwieriger vor sich geht: die p-Stellung ist beim p-Toluidin bereits durch CH_3 besetzt, so dass hier eine andere (die Ortho-)Stellung eingenommen werden muss. Weiteres s. S. 383.

4. Der Imidwasserstoff der Diazoamidoverbindungen ist gegen Silber etc., auch Kalium, ersetzbar.

5. Erneute Einwirkung von Diazobenzolchlorid führt einzelne Diazoamido- in Bis-diazoamidoverbindungen über.

Constitution: Vergl. u. A. B. **19**, 3239; **20**, 3004; **21**, 548, 1016, 2557; J. Chem. Soc. (1889) I, 412, 610 etc.

Diazoamidobenzol, $C_6H_5—N=N—NHC_6H_5$ (*Griess*).

Darstellung durch Zusatz von Natriumnitrit (1 Mol.) zu der Lösung von Anilin (2 Mol.) in Salzsäure (3 Mol.) und Versetzen mit Natriumacetat (B. **17**, 641).

Hellgelbe, glänzende Blättchen oder Prismen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Alkohol, Aether und Benzol. Sm.-P. 98°. Weit beständiger als Diazobenzolchlorid etc.

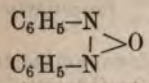
Bisdiazoamidobenzol, $(C_6H_5 . N_2)_2N . C_6H_5$ (s. sub. 5 u. B. **27**, 702), bildet gelbe, leicht (bei 81°) verpuffende Blättchen.

C. Azoverbindungen.

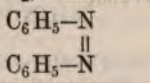
Während die Reduction der Nitroverbindungen in saurer Lösung zu den aromatischen Aminen führt, entstehen bei Anwendung alkalischer Reductionsmittel (Natriumamalgam, Zink-

staub und Natronlauge — auch Kali und Alkohol —) meist Zwischenproducte, die Azoxy-, Azo- und Hydrazoverbindungen:

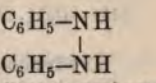
$C_6H_5-NO_2$, Nitrobenzol



Azoxybenzol



Azobenzol



Hydrazobenzol

$C_6H_5-NH_2$, Anilin.

Die wichtigsten unter diesen sind die Azoverbindungen.

Ueber Phenylhydroxylamin als Reductionsproduct in neutraler Lösung s. S. 387.

1. Azoxyverbindungen.

Die Azoxyverbindungen sind meist gelbe bis rothe, krystallisirte Substanzen neutraler Reaction, welche durch Einwirkung von alkoholischem Kali oder zumal Natriummethylat (B. 15, 865) aus den Nitroverbindungen resultiren. Manche sind auch durch Oxydation von Azoverbindungen erhalten worden. Bei der Reduction gehen sie sehr leicht in Azoverbindungen etc. über.

Azoxybenzol (*Zinin*) bildet blassgelbe, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether leicht lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 36°. Wird durch concentrirte Schwefelsäure in das isomere p-Oxyazobenzol, $C_6H_5-N=N-C_6H_4OH$, umgewandelt.

2. Hydrazoverbindungen.

Die Hydrazoverbindungen sind farblose, krystallisirte Verbindungen von neutraler Reaction, welche wie die Azoxyverbindungen nicht unzersetzt flüchtig sind; so zerfällt Hydrazobenzol beim Erhitzen in Azobenzol und Anilin. Sie entstehen durch Reduction von Azoverbindungen mit Schwefelammonium oder Zinkstaub und Alkali. Durch Oxydationsmittel (Eisenchlorid) gehen sie sehr leicht in Azoverbindungen über, langsam schon an der Luft. Stärkere Reductionsmittel, z. B. Natriumamalgam, verwandeln sie in Amidoverbindungen.

Starke Säuren bewirken eigenthümliche *Umlagerungen*. Ist die Parastellung zur Imidgruppe frei, so entstehen isomere Diamidodiphenylverbindungen; so aus Hydrazobenzol durch Salzsäure salzsaures Benzidin (s. d.):

$$C_6H_5-NH-NH-C_6H_5 = NH_2-C_6H_4-C_6H_4-NH_2 \text{ (Benzidin).}$$

Ist jedoch die Parastellung zur Imidgruppe besetzt, so beobachtet man eine halbseitige derartige Umlagerung („Semidin"-Uml.), welche

zu Diphenylamin-Derivaten führt (B. **25**, 992, 1013, 1019; **26**, 681 ff.); z. B. liefert das Parahydrazotoluol:

$$\begin{matrix}NH—C_6H_4.CH_3\\ |\\ NH—C_6H_4.CH_3\end{matrix} \text{ die Vbdg. } \begin{matrix}HN—C_6H_4.CH_3\\ H_2N—C_6H_3.CH_3\end{matrix} = \left\{\begin{matrix}\text{o-Amido-}\\ \text{di-p-tolylamin.}\end{matrix}\right.$$

Hydrazobenzol, $C_6H_5—NH—NH—C_6H_5$ (*Hofmann*), bildet farblose Blättchen, wenig in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich. Sm.-P. 131°. Riecht campherartig. Die Imidwasserstoffe sind durch Acetyl- oder Nitrosogruppen ersetzbar.

3. Azoverbindungen.

Die Azoverbindungen sind rothe oder gelbrothe, krystallisirte, indifferente Substanzen, in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich; einzelne (z. B. Azobenzol) unzersetzt destillirbar. Oxydationsmittel bilden Azoxy-, Reductionsmittel Hydrazo- resp. Amidoverbindungen. Chlor und Brom substituiren.

Auch sogenannte *gemischte* Azoverbindungen, welche ein Benzol- und ein Alkoholradical der Fettreihe enthalten, sind bekannt, z. B. das *Azophenyläthyl*, $C_6H_5—N=N—C_2H_5$ (hellgelbes Oel).

Bildungsweisen. 1. Aus *Nitro-* oder Azoxyverbindungen durch gelinde Reduction, z. B. durch Natriumamalgam, durch Zinnoxydul-Kali-lösung (B. **18**, 2912) etc.

2. Beim Destilliren von Azoxybenzol mit Eisenfeile.

3. Aus Hydrazobenzol durch Oxydation.

4. Aus *Amidoverbindungen* durch Oxydation, z. B. mit Kaliumpermanganat (neben Azoxyverbindungen):

$$2C_6H_5.NH_2 + 2O = C_6H_5—N=N—C_6H_5 + 2H_2O.$$

5. Azobenzol entsteht aus Nitrosobenzol und essigsaurem Anilin:

$$C_6H_5NO + NH_2.C_6H_5 = C_6H_5—N=N—C_6H_5 + H_2O.$$

Verhalten. Durch Reduction in saurer Lösung entstehen die Amine, durch schwächere Reduction die Hydrazoverbindungen oder statt deren Benzidin bezw. Verwandte desselben.

Azobenzol (Benzolazobenzol), $C_6H_5—N=N—C_6H_5$ (*Mitscherlich* 1834), bildet rothe, grosse Tafeln, Sm.-P. 68°, S.-P. 293°.

Zur Constitution vgl. *Armstrong*, Chem. Proc. 1892, S. 189.

Azotoluole, $C_6H_4(CH_3)—N=N—C_6H_4(CH_3)$, sind bekannt.

4. Amidoazo- und Oxyazoverbindungen.

In das Azobenzol etc. können Amidogruppen oder Hydroxyle eintreten, wodurch Amido- und Oxyazobenzole entstehen, z. B.:

$C_6H_5—N=N—C_6H_4(NH_2)$ $\quad$ $C_6H_5—N=N—C_6H_4(OH)$.
Amidoazobenzol $\quad$ Oxyazobenzol

Die ersteren sind gleichzeitig Basen und Azoverbindungen, die letzteren sind Azokörper und gleichzeitig Phenole.

Bildung. 1. Amidoazobenzol bildet sich aus Azobenzol durch *Nitrirung* und *Reduction* des entstandenen Mononitroazobenzols.

2. Oxyazobenzol entsteht aus Azoxybenzol durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure (s. S. 381).

3. Amidoazoverbindungen entstehen durch *Umlagerung* der Diazoamidoverbindungen nach S. 379, also indirect durch Einwirkung von Diazobenzol etc. auf primäre oder secundäre Amine.

4. Entsprechende Amidoazoverbindungen, deren Amidwasserstoff substituirt ist, entstehen direct durch Einwirkung von *Diazoverbindungen* auf („Paarung", „Combination" mit) *tertiäre(n) Amine(n)* (s. S. 377).

Hierbei tritt die Amidogruppe in die Para-Stellung zur Azogruppe. Ist diese Stellung bereits besetzt, so tritt eine Umlagerung von Diazoamido- in Amidoazoverbindungen wesentlich schwerer ein und es wird alsdann die Ortho-Stellung eingenommen. Die so entstehenden o-Amidoazoverbindungen unterscheiden sich von den Isomeren der Para-Reihe in wesentlichen Punkten.

Mit *m*-Diaminen geben die Diazoverbindungen Diamidoazobenzole:

$$C_6H_5.N_2.Cl + C_6H_4(NH_2)_2 = \underbrace{C_6H_5N=N-C_6H_3.(NH_2)_2}_{\text{Chrysoidin}} + HCl.$$

Analog entstehen Oxyazoverbindungen durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf *Phenole* bei Alkaligegenwart:

$$C_6H_5.N_2.Cl + C_6H_5OK = C_6H_5N=N-C_6H_4OH + KCl.$$

(Der Rest des Diazobenzolchlorids tritt dabei also nicht an die Stelle, welche vorher das Kalium eingenommen hat.)

Besonders mit Resorcin (s. d.) und Phenolen der Naphtalinreihe (s. d.) treten diese Reactionen sehr leicht ein.

Die Amido- und Oxyazoverbindungen sind gelbe bis rothe oder braune, krystallisirende Verbindungen, in Alkohol ziemlich löslich, in Wasser meist unlöslich. Sie haben Farbstoffcharakter (Azofarbstoffe); durch den Eintritt der salzbildenden Gruppen NH_2 etc. oder OH ist der chromogene Charakter (S. 32) des Azobenzols entwickelt worden. So färben die schwach sauren Lösungen von Amidoazobenzol Wolle und Seide schön gelb

(„*Anilingelb*"), und das *Chrysoidin* ist ein orangerother Farbstoff. Hierhin gehört auch das Bismarckbraun, s. u.

Statt dieser Körper werden als *Farbstoffe* meistens ihre *Sulfosäuren* (s. S. 388) *verwendet*. S. u. „Echtgelb".

Man bezeichnet die Farbstoffe, je nach ihrer Ableitung vom Amido- oder Oxyazobenzol, als *Chrysoidine* oder *Tropäoline*.

Von besonderer Wichtigkeit sind diejenigen Azofarbstoffe, welche im Molecül einen Rest des Naphtalins enthalten (s. d.).

Im (p)-Amidoazobenzol ist die Amidogruppe nach wie vor diazotirbar. Die entstandene Diazoverbindung vermag nun wie salzsaures Diazobenzol wieder mit Aminen oder Phenolen Azoverbindungen zu geben, welche man *Dis-azo*-(Tetrazo-) *verbindungen* nennt (B. 15, 25), z. B. $C_6H_5—N=N—C_6H_4—N=N—C_6H_4.(OH)$ (B. 9, 628). Viele Azofarben (Biebricher Scharlach, Crocëin-Scharlach etc.) sind Abkömmlinge solcher Diazoverbindungen.

Auch *Tris-azoverbindungen* existiren (B. 16, 2028).

Bei der Bildung derartiger Azofarbstoffe tritt die Azogruppe, wenn möglich, stets in die *Parastellung* zum Amid oder Hydroxyl. Ist diese besetzt, so wird die Orthostellung eingenommen.

Dies ergiebt sich aus der Untersuchung der bei der Reduction entstehenden Spaltungsproducte (s. u.).

Durch Zinn und Salzsäure, wie durch Schwefelammonium werden die Azofarbstoffe meist an der Stelle der doppelten Bindung gespalten, so dass zwei Amidoverbindungen entstehen:

$$C_6H_5—N\overset{|}{\underset{|}{=}}N—C_6H_4N(CH_3)_2 + 2H_2 = C_6H_5NH_2 + (NH_2)C_6H_4—N(CH_3)_2.$$

Durch Untersuchung der Spaltungsproducte lässt sich daher die chemische Natur eines Azofarbstoffs oft leicht ermitteln.

Auf dieser Reaction beruht auch die S. 364 erwähnte Methode zur Einführung neuer Amidogruppen in Amine (und Phenole).

An Stelle der gegebenen Formeln für Amido- und Oxyazoverbindungen werden neuerdings auch diesen isomere Formeln in Betracht gezogen (speciell bei Ortho-Stellung der NH_2- bezw. OH-gruppe zur Azogruppe), nach welchen die Amido- sowie die freien Oxyazoverbindungen als *Hydrazone von Chinonen* bezw. *Chinonimiden* erscheinen. Dem Oxyazobenzol käme hiernach die Formel $C_6H_5NHN=C_6H_4=O$ zu, hingegen seinem Kaliumsalz die (tautomere) Formel $C_6H_5—N=N—C_6H_4—OK$. Zu Gunsten dieser Auffassung sprechen gewisse Erfahrungen bei der Reduction derartiger Verbindungen (*H. Goldschmidt*, B. 24, 2300; 25, 1324; vgl. dagegen B. 24, 1592).

Amidoazobenzol, *Anilingelb*, $C_6H_5—N=N—C_6H_4.NH_2$ (1863). Schöne, gelbe Blättchen oder Nadeln. Das salzsaure Salz, in Lösung roth, bildet dunkelviolette Nadeln.

Amidoazobenzolmonosulfosäure (s. S. 390), durch Sulfuriren des Amidoazobenzols dargestellt, ist fleischfarben, die Salze gelb. Die **Disulfosäure** bildet violett schimmernde Nadeln (Salze gelb). Das Gemisch der Natronsalze ist das „Echtgelb" des Handels.

Dimethylamidoazobenzol, $C_6H_5-N_2-C_6H_4.N(CH_3)_2$. Goldgelbe Blättchen. Salzsaures Salz: violette Nadeln. Das Natriumsalz seiner **Monosulfosäure** (des sog. *Helianthins*), $C_6H_4(SO_3Na)-N_2-C_6H_4.N(CH_3)_2$, dient als *„Methylorange"*, „Orange III", als empfindlicher Indicator bei der alkalimetrischen Titrirung an Stelle von Lackmus, da seine gelbe Lösung durch Spuren von Säure roth gefärbt wird; gegen Kohlensäure und Schwefelwasserstoff ist sie unempfindlich (s. B. **18**, 3290). Durch Reduction entstehen Amidodimethylanilin (S. 373) und Sulfanilsäure.

Diamidoazobenzol, $C_6H_5-N=N-C_6H_3.(NH_2)_2$ (*Caro*, *Witt*, 1875; s. S. 383), bildet als salzsaures Salz, *„Chrysoidin"*, grosse, treppenförmig aufgebaute Octaëder.

Triamidoazobenzol, $C_6H_4(NH_2)-N=N-C_6H_3(NH_2)_2$ (*Caro*, *Griess*, 1866), entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf m-Phenylendiamin, indem die Hälfte des letzteren halbseitig diazotirt wird zu $C_6H_4(NH_2)-N=N.Cl$ und dann auf die andere Hälfte des Diamins nach S. 383 einwirkt. — Braungelbe, in heissem Wasser leicht lösliche Krystalle. Das Chlorhydrat ist ein braunes Pulver.

Ist neben complicirteren Substanzen im *Bismarckbraun*, *Phenylenbraun* oder *Vesuvin* enthalten.

Das **Amidoazotoluol** aus p-Diazo-amidotoluol hat die Constitution $C_6H_4(\overset{1}{C}H_3)-\overset{4}{N}=\overset{3}{N}-C_6H_3(\overset{1}{C}H_3)(\overset{4}{N}H_2)$ (B. **17**, 77), ist also eine Ortho-amidoazoverbindung. Orangerothe Nadeln. Die alkoholische Lösung wird durch Salzsäure grün.

Oxyazobenzol, $C_6H_5-N=\overset{1}{N}-C_6H_4(\overset{4}{O}H)$ (*Griess* 1866), entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Diazobenzol auf Phenol wie durch moleculare Umlagerung von Azoxybenzol (s. S. 381). Ziegelrothe, rhombische Prismen. Gelbrother Farbstoff.

Dioxyazobenzolsulfosäure, $C_6H_4(SO_3H)-N=N-C_6H_3(OH_2)$, aus Diazobenzolsulfosäure und Resorcin, bildet als Natriumsalz das *Chrysoin* oder *Tropäolin O*.

D. Hydrazine und Hydroxylamine.

1. Die **Hydrazine** der Benzolreihe (*E. Fischer*) entsprechen völlig jenen der Fettreihe (s. S. 128):

$C_6H_5-NH-NH_2$ Phenylhydrazin — $(C_6H_5)_2N-NH_2$ Diphenylhydrazin — $(C_6H_5)NH-NH(C_2H_5)$ symm. Phenyläthylhydrazin

Das **Phenylhydrazin**, $C_6H_5-NH-NH_2$, eine farblose Krystallmasse, schmilzt bei 23° zu einem farblosen, sich leicht durch Oxydation bräunenden Oel und siedet bei 233° unzersetzt. Bildet ein in Salzsäure schwer lösliches *salzsaures* Salz, $C_6H_5N_2H_3$, HCl (Blättchen). Wie alle Hydrazine ist es ausgezeichnet durch starke Reductionsfähigkeit; es reducirt *Fehling*'sche Lösung schon in der Kälte, ist leicht durch Oxydation zerstörbar, aber gegen Reductionsmittel beständig. Gelinde Oxydation des Sulfats mittelst Quecksilberoxyd führt es in Diazobenzolsulfat über. Umgekehrt wird das Phenylhydrazin *dargestellt* a) durch Reduction von Diazobenzolchlorid mit der berechneten Menge Zinnchlorür und Salzsäure (*V. Meyer, Lecco*, B. **16**, 2976):

$$C_6H_5-N_2.Cl + 4H = C_6H_5-NH-NH_2, HCl;$$

b) durch Reduction des diazobenzolschwefligsauren Kalis, $C_6H_5-N_2.SO_3K$ (aus $C_6H_5N_2Cl$ und K_2SO_3) mit Zinkstaub und Essigsäure zu phenylhydrazinschwefligsaurem Kali, $C_6H_5-N_2H_2.SO_3K$, das dann durch Erhitzen mit Salzsäure in Phenylhydrazin und Schwefelsäure gespalten wird:

$$C_6H_5-N_2H_2-SO_3K + HCl + H_2O = C_6H_5-NH-NH_2, HCl + SO_4KH.$$

Einige substituirte Phenylhydrazine sind auch direct aus Benzolderivaten mittelst Hydrazinhydrat erhalten worden.

Im Phenylhydrazin ist das Imidwasserstoffatom durch Natrium, sowie mittelst Halogenalkyl durch Alkyl ersetzbar; durch weiteres Halogenalkyl entstehen sogleich Ammoniumverbindungen. Durch Säureradicale können ein oder zwei Wasserstoffatome ersetzt werden. In ersterem Falle entstehen die Hydrazide (zwei Stellungsisomere bekannt, α- und β-), welche den Säureamiden, Aniliden etc. entsprechen, mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat eine violettrothe Färbung geben und zur Isolirung leicht löslicher Säuren dienen können (B. **22**, 2728).

Die Base ist ein sehr wichtiges und empfindliches Reagens auf Aldehyde und Ketone, mit welchen sie unter Wasseraustritt die Hydrazone bildet (s. S. 143 u. 152; B. **17**, 573). Letztere sind meist krystallisirt und eignen sich daher zur Erkennung von Aldehyden und Ketonen. Durch Reduction geben sie Amine (B. **19**, 1924); über Oxydation s. B. **26**, 1045. Mit Diketonen etc. giebt Phenylhydrazin Osazone (S. 230), desgleichen mit Zuckerarten; die Hydrazone und Osazone der letzteren sind für ihre Charakterisirung von grosser Wichtigkeit. Mit Acetessigester entsteht

Phenylmethylpyrazolon und daraus durch Methylirung Antipyrin (S. 317). Es reagirt auch mit Lactonen (B. **20**, 401; **26**, 1271, 1377).

Durch Salzsäure wird Phenylhydrazin 1) bei Gegenwart von Kupfersulfat in Chlorbenzol, 2) beim Erhitzen auf 200° grösstentheils in p-Phenylendiamin (ähnlich der Umlagerung des Hydrazobenzols S. 381) übergeführt.

Phenylhydrazinsulfosäure, $C_6H_4(SO_3H)—NH—NH_2$ (B. **18**, 2193), entsteht aus Sulfanilsäure (s. d.) und bildet weisse Blättchen. Sie dient zur Darstellung von Tartrazin (S. 256).

Diphenylhydrazin, $(C_6H_5)_2N—NH_2$. Leicht flüssige, unzersetzt siedende Base (Sm.-P. 34°), wie das Phenylhydrazin sich leicht oxydirend, reducirt aber *Fehling*'sche Lösung erst beim Erwärmen. Entsteht aus Diphenylnitrosamin, $(C_6H_5)_2N—NO$, durch Reduction.

Als symmetrisches Diphenylhydrazin erscheint das Hydrazobenzol (S. 381). Ueber „Amidrazone" oder Hydrazidine s. B. **26**, 2789; **28**, 1283; bezüglich Formazylverbindungen vgl. S. 378.

Den Alkylhydroxylaminen (S. 127) entsprechen die

2. **Phenylhydroxylamine**, R—NH.OH. Dieselben sind wieder in zwei structurisomeren Formen denkbar: $NH_2.OC_6H_5$ (α) und $C_6H_5.NH.OH$ (β), von welchen die letztere besonderes Interesse verdient.

β-Phenylhydroxylamin, $C_6H_5.NH.OH$, farblose Krystalle, Sm.-P. 81°, von basischen Eigenschaften, entsteht bei vorsichtiger Reduction von Nitrobenzol mit Zinkstaub und Wasser oder besser mittelst Aluminiumamalgam. Wird durch Säuren leicht in p-Amidophenol umgelagert und giebt bei der Oxydation mittelst Luftsauerstoff Azoxybenzol, mittelst Bichromat Nitrosobenzol (B. **27**, 1347, 1432, 1548).

Anhang. Phosphor- etc. -Verbindungen, Organometalle.

Den aliphatischen Phosphor- etc. -Verbindungen entsprechen die aromatischen, von *Michaelis* und seinen Schülern untersucht (A. **181**, **188**, **201**, **212**, **229**; B. **28**, 2205), z. B. **Phenylphosphin**, $C_6H_5.PH_2$; **Phenylphosphinsäure**, $C_6H_5PO(OH)_2$; **Phosphinobenzol**, $C_6H_5.PO_2$, und **Phosphobenzol**, $C_6H_5.P=P.C_6H_5$ (analog Nitro- und Azobenzol); **Phosphazobenzolchlorid**, $C_6H_5.N:P.Cl$. Dieselben sind minder flüchtig und stabiler als die analogen aliphatischen Phosphorverbindungen (soweit solche bekannt), und zum Theil fest.

Phosphenylchlorid, $C_6H_5—PCl_2$, entsteht u. a. beim Durchleiten von Benzol plus Phosphortrichlorid durch ein glühendes Rohr (Phosphenylapparat). Fl., S.-P. 225°, von durchdringendem Geruch.

Auch Antimon, Wismuth, Bor, Silicium, und von Metallen Zinn, Blei, Quecksilber bilden Phenylvbdgn., z. B.

Quecksilberdiphenyl, $Hg(C_6H_5)_2$, ein Analogon des Quecksilberdiäthyls, aus Brombenzol und Quecksilber darstellbar. Flüssig.

XXII. Aromatische Sulfosäuren.

Die aromatischen Sulfosäuren (s. S. 114) entsprechen in ihren Eigenschaften vielfach den Sulfosäuren der Fettreihe. Sie entstehen indess direct nach S. 322 aus den Kohlenwasserstoffen und conc. oder rauchender Schwefelsäure, auch SO_3HCl: „Sulfiren“ („Sulfuriren“, „Sulfoniren“).

Benzolsulfosäure, $C_6H_5.SO_2.OH$ (*Mitscherlich* 1834). Aus Benzol und concentrirter Schwefelsäure:

$$C_6H_6 + SO_4H_2 = C_6H_5.SO_3H + H_2O.$$

Wird von der überschüssigen Schwefelsäure durch Baryum- oder Bleicarbonat auf Grund der Wasserlöslichkeit ihres Baryum- oder Bleisalzes getrennt (analog der Aethylschwefelsäure) oder durch Kochsalzzusatz als Natriumsalz abgeschieden.

Bildung aus Diazobenzolchlorid s. S. 377 und B. 23, 1454.

Kleine, an der Luft zerfliessliche, in Alkohol leicht lösliche Tafeln ($+ 1^1/_2 H_2O$). Das *Baryumsalz* bildet perlmutterglänzende Blättchen.

Verhalten. 1. Die Benzolsulfosäure ist sehr beständig, insbesondere wird sie analog der Aethylsulfosäure beim Kochen mit Alkalien oder Säuren nicht zerlegt. Hingegen wird sie durch Erhitzen mit Salzsäure auf 150°, mit concentrirter Phosphorsäurelösung, oder durch Wasserdampf bei höherer Temperatur (s. S. 341) gespalten in Benzol und Schwefelsäure:

$$C_6H_5.SO_3H + H_2O = C_6H_6 + SO_4H_2.$$

2. Durch Schmelzen mit Alkali entsteht Phenol:

$$C_6H_5.SO_3K + KOH = C_6H_5.OH + SO_3K_2.$$

3. Bei der Destillation mit Cyankalium bildet sie Benzonitril:

$$C_6H_5.SO_3K + CNK = C_6H_5.CN + SO_3K_2.$$

4. Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht das zugehörige Chlorid, **Benzolsulfochlorid**:

$$C_6H_5.SO_2.OH + PCl_5 = C_6H_5.SO_2Cl + POCl_3 + HCl,$$

ein unter 0° erstarrendes Oel, Sm.-P. 14,5°, S.-P. 120° (bei 10 mm), welches als Säurechlorid durch heisses Wasser rückwärts zersetzt wird, mit Alkoholen die entsprechenden Ester liefert und durch Umsetzung mit Ammoniak in **Benzolsulfamid**, $C_6H_5.SO_2.NH_2$, übergeht.

Letzteres bildet perlmutterglänzende Blättchen, ist sublimirbar und entspricht in seinen Eigenschaften den Amiden der Carbonsäuren. Nur ist die Amidogruppe durch die stark acidificirende Wirkung der SO_2-gruppe derart beeinflusst, dass ihr Wasserstoff gegen Metall ersetzbar ist und die Sulfamide somit sich *in wässerigen Alkalien lösen.*

Auch mit primären und secundären Aminen liefert das Benzolsulfochlorid Sulfamide, $C_6H_5.SO_2.NHR$ und $C_6H_5.SO_2.NRR'$, von welchen die ersterer Art noch in Alkali löslich, diejenigen letzterer Art aber unlöslich sind. Tertiäre Amine können natürlich keine Sulfamide liefern. Hierauf beruht eine gute Trennung der primären, secundären und tertiären Basen (*Hinsberg*, B. **23**, 2962).

5. Durch Behandeln von Benzolsulfochlorid mit Zinkstaub entsteht **benzolsulfinsaures** Salz:

$$2\,C_6H_5.SO_2Cl + 2\,Zn = (C_6H_5SO_2)_2Zn + ZnCl_2,$$

ebenso durch Behandeln mit Thiophenol bei Alkaligegenwart (Nebenproduct Phenyldisulfid). Die Benzolsulfinsäure bildet grosse, glänzende, in heissem Wasser leicht, auch in Alkohol und Aether lösliche Prismen. Sie hat reducirende Eigenschaften, und wird durch nascirenden Wasserstoff in Thiophenol übergeführt:

$$C_6H_5.SO_2H + 4\,H = C_6H_5.SH + 2\,H_2O.$$

Durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Benzol entsteht das Sulfon, $(C_6H_5)_2SO_2$, **Sulfobenzid**, welches man auch durch Oxydation des Phenylsufids, $(C_6H_5)_2S$ (s. d.), erhält. In Wasser schwer, in Alkohol leichter lösliche, unzersetzt destillirende Tafeln. Es ist ganz analog dem Diäthylsulfon. Auch gemischte Sulfone sind bekannt, z. B. Phenyläthylsulfon, $(C_6H_5)(C_2H_5)SO_2$.

Mit den Sulfonen isomer sind die (leicht zersetzlichen) Ester der Benzolsulfinsäure, z. B.: $C_6H_5.SO_2(C_2H_5)$; vgl. B. **24**, 1147.

In die Benzolsulfosäure können substituirend Chlor, Brom, Nitro- und Amidogruppen eintreten.

Die **Nitrobenzolsulfosäuren**, $C_6H_4(NO_2).SO_3H$, vorwiegend die Meta-verbindung, entstehen sowohl beim Nitriren von Benzolsulfosäure wie beim Sulfuriren von Nitrobenzol. Geben durch Reduction

Amidobenzolsulfosäuren, $C_6H_4(NH_2)(SO_3H)$. Die Parasäure, **Sulfanilsäure** (*Gerhardt* 1845), wird auch durch Erhitzen von Anilin mit rauchender Schwefelsäure, oder von schwefelsaurem Anilin auf 180 bis 200° gewonnen. Sie bildet in Wasser ziemlich schwer lösliche, rhombische, verwitternde Tafeln ($+ H_2O$).

Verbindet sich mit Basen (z. B. zu sulfanilsaurem Natron, $C_6H_4NH_2SO_3Na + 2\,H_2O$, grosse Tafeln), aber nicht mit Säuren. Die Constitution der Sulfanilsäure dürfte der Formel $C_6H_4<\begin{matrix}NH_3\\SO_3\end{matrix}>$ (inneres Salz) entsprechen. Die Metasäure, auch **Metanilsäure** ge-

nannt, findet wie Sulfanilsäure zur Darstellung von Azofarbstoffen Verwendung. Feine Nadeln oder Prismen.

Diazobenzolsulfosäure, $C_6H_4<\begin{matrix}N_2\\SO_3\end{matrix}>$ (Anhydrid von $C_6H_4<\begin{matrix}N_2.OH\\SO_3H\end{matrix}$), wird durch Eingiessen eines Gemisches von sulfanilsaurem Natron und Natriumnitrit in verdünnte Schwefelsäure erhalten. Weisse, in Wasser schwer lösliche Nadeln. Zeigt alle Reactionen der Diazoverbindungen und ist zur Darstellung von Azofarbstoffen von grosser Wichtigkeit (S. 383).

Benzoldisulfosäuren, $C_6H_4(SO_3H)_2$ (vorwiegend Meta-), und **-trisulfosäure**, $C_6H_3(SO_3H)_3$, entstehen durch stärkere Sulfurirung des Benzols. Erstere existiren wieder in drei isomeren Modificationen. Beim Destilliren mit Cyankalium geben sie die Verbindungen $C_6H_4(CN)_2$ (Nitrile der Phtalsäuren). Beim Schmelzen mit Kalihydrat geht die m-Disulfosäure in Resorcin [m-Dioxybenzol, $C_6H_4(OH)_2$] über.

Fast alle *Homologen* des Benzols (nicht Hexamethylbenzol) sind in gleicher Weise wie das Benzol im Stande, Sulfosäuren zu bilden. Aus Toluol entstehen die **Toluolsulfosäuren**, $C_6H_4(CH_3)(SO_3H)$, welche als Biderivate in drei verschiedenen Modificationen existiren. Von diesen entsteht direct hauptsächlich die p-Toluolsulfosäure, deren Kalksalz schön krystallisirt. — Die Sulfosäuren der drei Xylole,

Xylolsulfosäuren, $C_6H_3(CH_3)_2(SO_3H)$, dienen zur Trennung dieser Isomeren (s. S. 344).

Ueberhaupt werden die Sulfosäuren der höheren Benzolhomologen häufig wegen der Krystallisationsfähigkeit ihrer Salze oder Sulfamide zur Erkennung und Trennung jener Kohlenwasserstoffe benutzt.

Als Beispiel der Mannigfaltigkeit darstellbarer aromatischer Sulfosäuren sei erwähnt die **o-Brom-m-nitro-p-Toluolsulfosäure**, $C_6H_2(CH_3)Br(NO_2)(SO_3H)$.

Wie man schon aus diesem Beispiel sieht, kann man selbst von den complicirtesten aromatischen Verbindungen Sulfosäuren gewinnen. Man ist dadurch im Stande, auch **Farbstoffe**, deren technische Verwendung durch Unlöslichkeit in Wasser etc. erschwert wird, löslich und somit zur Verwendung geeignet zu machen. Die sulfurirten Farbstoffe stehen freilich oft den ursprünglichen Farbstoffen an Farbkraft und Echtheit, z. B. Lichtechtheit (Indigo), nach.

Sulfosäuren von Azofarbstoffen s. a. S. 384.

XXIII. Phenole.

Phenole sind sauerstoffhaltige Abkömmlinge des Benzols, welche in ihrem chemischen Charakter zwischen Alkoholen und

Uebersicht über die wichtigsten Phenole.

Einwerthige	Zweiwerthige	Dreiwerthige
$C_6H_5.OH$ *Phenol* [42] (180)	$C_6H_4(OH)_2$ Dioxybenzole	$C_6H_3(OH)_3$ Trioxybenzole
$C_6H_4(CH_3).OH$ *Kresole* o-: [31] m-: [8] p-: [36]	o = Brenzcatechin [104] (245)	v = *Pyrogallol* [132] (210)
	m = *Resorcin* [118] (280)	a = Oxyhydrochinon
	p = *Hydrochinon* [169]	s = Phloroglucin (217)
$C_6H_3(CH_3)_2.OH$ Xylenole z. B. [74] (211)	$[C_6H_4O_2]$ *Chinon*	$C_6H_2(CH_3)(OH)_3$ Methylpyrogallol
C_9 ψ-Cumenole	$C_6H_3(CH_3)(OH)_2$	Vierwerthige
C_{10} Durenole	1, 3, 5 = *Orcin* [107] (288)	$C_6H_2(OH)_4$ Tetraoxybenzol
$C_6H_3(CH_3)(C_3H_7).OH$ *Thymol* [51] (222) Carvacrol [0] (237)	1, 3, 4 = Homobrenzcatechin	Sechswerthige
	C_8 Xylorcin etc.	$C_6(OH)_6$ Hexaoxybenzol
C_{11} Pentamethylphenol	C_9 Mesorcin	

Säuren in der Mitte stehen. Sie leiten sich in gleicher Weise von den Benzolkohlenwasserstoffen ab, wie die Alkohole der Fettreihe von den Paraffinen, also durch Eintritt von Hydroxyl an Stelle von Wasserstoff (des Benzolkerns, s. u.).

Die Phenole sind flüssige oder feste, oft durch einen charakteristischen Geruch (Carbolsäure, Thymol) ausgezeichnete, meist unzersetzt destillirende Verbindungen, welche sich in Wasser theils leicht, theils schwer lösen und in Alkohol und Aether meist sehr leicht löslich sind. Viele von ihnen wirken antiseptisch (so Phenol, Kresol, Resorcin).

Verhalten. 1. Die Phenole verhalten sich den *Alkoholen* ähnlich wegen ihrer Fähigkeit, Aether, z. B. Anisol, $C_6H_5.O.CH_3$, verseifbare Ester, z. B. Phenylschwefelsäure, $C_6H_5.O.SO_3H$, Thioverbindungen etc. zu bilden.

Sie können mit den *tertiären* Alkoholen verglichen werden, da sie durch Oxydation nicht nach Art der primären oder secundären Alkohole Säuren oder Ketone mit gleich vielen Kohlenstoffatomen im Molecül bilden können.

Entgegen den Alkoholen sind die Phenole gegen Oxydationsmittel sehr beständig, werden durch Halogen oder Salpetersäure

nicht oxydirt, sondern substituirt, gehen nicht durch Wasserabspaltung in Kohlenwasserstoffe über u. s. w.

2. Die Phenole haben den Charakter schwacher *Säuren* (hierin zeigt sich der negative Charakter des Phenyls, C_6H_5). Sie bilden mit den Alkalien etc. Salze, welche grossentheils leicht in Wasser löslich sind und den Alkoholaten entsprechen, aber weit beständiger sind. So lösen sich die Phenole in Alkalien zu Salzen auf. Letztere werden aber durch Kohlensäure gewöhnlich wieder zersetzt. Der Säurecharakter der Phenole wird durch hinzutretende negative Gruppen (zumal NO_2) beträchtlich erhöht (siehe Pikrinsäure).

3. Die Phenole sind echte *Benzolderivate*. Sie vermögen *alle jene Arten* von *Derivaten* zu liefern, welche als Benzolderivate seither besprochen wurden, also gechlorte, bromirte, nitrirte, amidirte, diazotirte und sulfurirte Phenole. Charakteristisch ist die Leichtigkeit, mit welcher Chlor, Brom, Salpetersäure etc. einwirken.

So wirken Chlor und Brom schon in sehr verdünnter wässeriger Lösung substituirend, und die Nitrophenole entstehen schon durch verdünnte Salpetersäure, während concentrirte Säure gleich Di- und Trinitroverbindungen bildet.

Vorkommen. Manche Phenole finden sich im Pflanzen- und Thierreich (s. d. einzelnen Verbindungen).

Constitution. Im Phenol, $C_6H_5.OH$, in den Dioxy- und Trioxybenzolen etc. mit sechs Kohlenstoffatomen ist das Hydroxyl an den Benzolkern gebunden. Dass dies auch bei den *Homologen* dieser Verbindungen der Fall ist, ergiebt sich: a) aus ihren völlig analogen Reactionen; b) aus ihrem Verhalten bei der Oxydation: die hierbei durch Ueberführung der Seitenketten in Carboxyl entstehenden Producte sind Oxysäuren, d. h. enthalten noch das Hydroxyl.

Theoretisch ist auch ein Eintritt des Hydroxyls in die Seitenkette der Benzolhomologen möglich; aber alsdann resultiren nicht Phenole, sondern wirkliche aromatische Alkohole (s. S. 410).

A. Einwerthige Phenole.

Bildungsweisen. 1. Manche Phenole entstehen durch trockene Destillation complicirter Kohlenstoffverbindungen, zumal

auch von Holz und Steinkohlen. Sie sind daher im *Holztheer* (z. B. dem Buchenholzkreosot), sowie im *Steinkohlentheer* enthalten. Letzterer enthält besonders Phenol mit seinen Homologen, Kresol etc., ersterer enthält unter anderem Methyläther mehrwerthiger Phenole, z. B. Guajacol, $C_6H_4.(OH)(O.CH_3)$, und das homologe Kreosol (S. 403).

Man scheidet die Phenole aus den Steinkohlentheerölen etc. durch Schütteln mit Kalilauge, worin sie sich lösen, ab, versetzt die Lösung mit Säure und reinigt die gefällten Phenole durch fractionirte Destillation.

2. Die Phenole entstehen beim Schmelzen der *Sulfosäuren* mit Kali- oder Natronhydrat, neben schwefligsaurem Salz (*Kekulé, Wurtz, Dusart*, 1867):

$$C_6H_5.SO_3K + 2KOH = C_6H_5.OK + SO_3K_2 + H_2O.$$

Man schmilzt im Laboratorium in Nickel- oder Silberschalen, in der Technik in eisernen Kesseln etc. Die *gechlorten Sulfosäuren* und die *gechlorten Phenole* können bei der Kalischmelze auch das Halogen gegen Hydroxyl austauschen:

$$C_6H_4.Cl(SO_3K) + 4KOH = C_6H_4(OK)_2 + SO_3K_2 + KCl + 2H_2O.$$

3. *Durch Kochen der Diazoverbindungen mit Wasser* (s. S. 375):

$$C_6H_4Cl(N_2.Cl) + H_2O = C_6H_4Cl(OH) + N_2 + HCl.$$

Man arbeitet in verdünnter (schwefelsaurer) Lösung.

4. Phenol entsteht aus Benzol durch Ozon oder Wasserstoffhyperoxyd, auch durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Chloraluminium. In analoger Weise kann man aus Phenol durch Schmelzen mit Kali Di- und selbst Trioxybenzol darstellen:

$$C_6H_5.OH + O = C_6H_4(OH)_2.$$

5. Aus *Chlor-* (Brom- oder Jod-) *benzol* sind die Phenole nicht analog wie die Alkohole aus Chlor-, Brom- oder Jodalkyl darstellbar; das Halogen ist an den Benzolkern zu fest gebunden. Wenn hingegen gleichzeitig Nitrogruppen zugegen sind, so kann ein derartiger Austausch beim Erhitzen mit Kalilauge oder Natronlauge eintreten (s. S. 334); Trinitrochlorbenzol setzt sich schon mit Wasser um:

$$C_6H_2Cl.(NO_2)_3 + HOH = C_6H_2(OH)(NO_2)_3 + HCl.$$

6. In analoger Weise ist in *Amidoverbindungen* die Amidogruppe, falls gleichzeitig Nitrogruppen zugegen sind, beim Kochen mit Alkalien gegen Hydroxyl ersetzbar; z. B. geben o- und p- (nicht m-) Dinitroanilin Dinitrophenol: eine Umsetzung, die der Verseifung der Amide entspricht. Siehe S. 334.

7. Phenole entstehen bei der trockenen Destillation der Salze der aromatischen Oxysäuren (s. d.) mit Kalk, oder bei derjenigen ihrer Silbersalze, z. B.:

Gallussäure: $C_6H_2(OH)_3.CO_2H = CO_2 + C_6H_3(OH)_3$ (Pyrogallol).

8. Homologe des Phenols entstehen beim Erhitzen von Phenol mit Alkoholen und Chlorzink, z. B. Aethyl-, Butylphenol (B. 14, 1845; 15, 150).

9. Ueber Phenolsynthesen aus 1,5-Diketonen s. S. 337 und A. 281, 36.

10. Bei der Fäulniss des Eiweisses entstehen Phenole, zumal p-Kresol, $C_6H_4(CH_3)OH$.

Verhalten. 1. Alkoholcharakter der Phenole, 2. Säurecharakter, und 3. Substituirbarkeit derselben s. o. und S. 396 ff. Bromwasser fällt selbst sehr verdünnte wässerige Lösungen von Phenol unter Bildung von Tribromphenol, Sm.-P. 92°. 4. Manche Phenole werden durch *Eisenchlorid* in neutraler Lösung charakteristisch gefärbt: Phenol und Resorcin violett, Brenzcatechin grün, Orcin blauviolett; Pyrogallol wird durch Eisenoxydsalzhaltigen Eisenvitriol blau, durch Eisenchlorid roth gefärbt. Desgleichen geben zuweilen Chlorkalk oder Jod Färbungen.

5. Mit salpetriger Säure entstehen Nitrosoderivate (siehe Nitrosophenol); mit salpetriger Säure in concentrirter Schwefelsäure intensiv gefärbte Lösungen, die beim Uebersättigen mit Kali blau werden (*Liebermann*'sche Reaction, s. S. 369).

6. Die Natrium- und Kaliumsalze der Phenole reagiren mit Kohlensäure (*Kolbe*) oder Phosgen unter Bildung von aromatischen Oxysäuren (s. Salicylsäure):

$$C_6H_5.OH + CO_2 = C_6H_4(OH).CO_2H.$$

Oxysäuren entstehen auch durch Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff und Natronlauge (B. 9, 1285); ihre Aldehyde aus Phenol durch Einwirkung von Chloroform und Natronlauge (B. 9, 824).

7. Mit Diazoverbindungen treten die Phenole zu Azofarbstoffen zusammen (S. 383): desgleichen geben sie beim Erhitzen mit Benzotrichlorid, $C_6H_5.CCl_3$, gelbrothe Farbstoffe (s. Aurine), und mit Phtalsäure die Phtaleïne (s. d.).

8. Beim Erhitzen mit Zinkstaub gehen sie in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe über (*Baeyer*):

$$C_6H_5.OH + 2H = C_6H_6 + H_2O.$$

9. Beim Erhitzen mit Chlorzink (Chlorcalcium) und Ammoniak wird OH gegen NH_2 ersetzt (s. S. 359 und B. 19, 2901).

10. Erhitzen mit Pentachlorphosphor führt (unvollkommen) in chlorirte Kohlenwasserstoffe (s. S. 351), Erhitzen mit Phosphorpentasulfid in Thiophenole über (s. S. 397).

11. Spaltung der Phenole durch Chlor: s. S. 338.

12. Oxydation des Phenols zu i-Weinsäure durch Kaliumpermanganat: B. 24, 1753.

Phenol.

Phenol, *Carbolsäure*, *Phenylalkohol*, C_6H_5OH. Entdeckt von *Runge* 1834 im Steinkohlentheer. Findet sich im Harn von Herbivoren, auch im Menschenharn (als Phenylschwefelsäure), im Castoreum, im Knochentheer. Farblose Krystallmasse, aus langen Nadeln bestehend. Sm.-P. 42°, S.-P. 180°. Spec. Gew. (0°) 1,084. In 15 Thln. Wasser bei 16° löslich, löst auch umgekehrt etwas Wasser auf; wenige Procente Wasser verflüssigen das krystallisirte Phenol. In Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Färbt sich an der Luft leicht röthlich und zieht Wasser an. Geruch charakteristisch, Geschmack brennend; giftig; von hervorragender antiseptischer Wirkung. Wirkt stark ätzend auf die Haut. Löst sich in Kalilauge, aber nicht in Kaliumcarbonat. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung violett. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan wird durch Phenol grünblau gefärbt.

Phenolnatrium, $C_6H_5 . ONa$, entsteht beim Erhitzen von Phenol mit Natron. Weisse, in Wasser leicht lösliche Nadeln.

Phenolcalcium, $(C_6H_5 . O)_2Ca$, carbolsaurer Kalk, dient als Desinfectionsmittel.

Phenolquecksilber, $(C_6H_5 . O)_2Hg$, farblose Krystallnadeln, wird gegen Hautkrankheiten verwendet.

Reactionen des Ph. und s. Homologen: B. **14**, 2306; **15**, 1207.

Hydrirte Phenole s. f. S.

Uebersicht der wichtigsten Derivate des Phenols (zu f. S.).

Substit. Prod.	Aether	Ester
$C_6H_4(OH)Cl$ (3) Chlorphenole p-: [37] (217)	$C_6H_5 . O(CH_3)$ Anisol fl. (155)	$C_6H_5 . O(SO_3H)$ Phenylschwefelsäure
$C_6H_4(OH) . NO_2$ (3) Nitrophenole o-: [45] (214); p.: [114]	$C_6H_5 . O(C_2H_5)$ Phenetol fl. (172)	$C_6H_5 . O(C_2H_3O)$ Acetylphenol (193)
$C_6H_2(OH)(NO_2)_3$ Trinitrophenole [123]	$C_6H_5 . O . C_6H_5$ Phenoläther [28] (253)	Thioverbdgn.
$C_6H_4(OH) . NH_2$ (3) Amidophenole o-: [170]; p-: [184]	$C_6H_4(NH_2) . OCH_3$ (3) Anisidine p-: [56] (245)	$C_6H_5 . SH$ Thiophenol (172)
$C_6H_4(OH) . SO_3H$ (3) Phenolsulfosäuren	$C_6H_2(NH_2)(OCH_3)(SO_3H)$ Anisidinsulfosäure	$(C_6H_5)_2S$ Phenylsulfid (272)

Tetrahydrophenol (Cyclohexenol), $C_6H_5OH.H_4$, S.-P. 166°, und **Hexahydrophenol** (Cyclohexanol), $C_6H_5OH.H_6$, *Oxyhexamethylen*, wurden beide aus Chinit dargestellt und besitzen Fuselöl-ähnlichen Geruch. Letzteres schmilzt bei 17° und siedet bei 160°.

Ketohexahydrobenzol (Cyclohexanon), $C_6H_4(O).H_6$, *Ketohexamethylen*, das Keton des Hexamethylens, structurisomer mit Tetrahydrophenol, ist im rohen Holzöl enthalten und sowohl von der Pimelinsäure (s. S. 337) wie vom Chinit aus zugänglich. Farbloses Oel, S.-P. 153°, von aceton- und pfefferminzähnlichem Geruch (*Baeyer*, A. **278**, 100).

Hydrirte Phenole aus 1.5-Diketonen: A. **281**, 25.

Aether.

Anisol (Benzoloxymethan) und **Phenetol** entstehen beim Erhitzen von Phenolkalium (oder Phenol und Kalihydrat) mit Methyljodid oder Aethyljodid in alkoholischer Lösung:

$$C_6H_5.OK + CH_3J = C_6H_5.O(CH_3) + KJ;$$

ersteres ferner bei der Destillation von Anissäure mit Kalk. Aetherisch riechende Flüssigkeiten, welche niedriger als Phenol sieden (so wie Aether niedriger siedet als Alkohol). Sehr beständige neutrale Verbindungen von Kohlenwasserstoffcharakter. Werden nur durch stärkere Eingriffe, so durch Erhitzen mit Jodwasserstoff auf 140°, oder mit rauchender Salzsäure auf höhere Temperatur (oder durch Aluminiumchlorid) rückwärts zersetzt:

$$C_6H_5.O.CH_3 + HCl = C_6H_5.OH + CH_3Cl.$$

Diese Reaction dient zur quant. Bestimmung des in Phenoläthern vorhandenen Methoxyls, $-O.CH_3$ (*Zeisel*, M. f. Ch. **6**, 986; **7**, 406; vgl. z. B. B. **22**, R. 710).

Phenyläther, *Diphenyloxyd*, $(C_6H_5)_2O$, entsteht beim Erhitzen von Phenol mit Chlorzink oder Aluminiumchlorid (nicht Schwefelsäure). Lange Nadeln. Durch Jodwasserstoff nicht spaltbar.

Säureester des Phenols.

Phenylschwefelsäure, $C_6H_5.O(SO_3H)$, *Phenolschwefelsäure*, ist eine nur in Form von Salzen existenzfähige Substanz, welche beim Versuche, sie zu isoliren, sofort zu Phenol und Schwefelsäure verseift wird. Das *Kaliumsalz*, $C_6H_5.O.(SO_3K)$, findet sich im Harn der Herbivoren, auch des Menschen (bei Einführung von Phenol), und wird synthetisch durch Erhitzen von Phenolkalium mit pyroschwefelsaurem Kali in wässeriger Lösung erhalten (*Baumann*). Blätter, in kaltem Wasser schwer löslich. Ist gegen Alkali sehr beständig, wird aber durch Salzsäure verseift.

Die im Harn sonst noch auftretenden Phenolschwefelsäuren (Kresolschwefelsäure etc.) sind ganz analog.

Phenolkohlensäureester, *Diphenylcarbonat*, $CO(O.C_6H_5)_2$, aus Phosgen und Phenolnatrium darstellbar, bildet glänzende Nadeln vom Sm.-P. 78°. In Salicylsäure überführbar (s. d.).

Phenolcarbonsaures Natron, $C_6H_5.O.CO_2Na$, entsteht aus Kohlensäure und Phenolnatrium, und geht beim Erhitzen in salicylsaures Natron über. Zerfällt durch Säuren in Kohlensäure und Phenol.

Acetylphenol, $C_6H_5.O.C_2H_3O$, aus Phenolnatrium und Acetylchlorid, oder Phenol, Essigsäure und Natriumacetat darzustellen, ist eine leicht verseifbare, bei 193° siedende Flüssigkeit.

Thiophenole.

Thiophenol, $C_6H_5.SH$, *Benzolsulfhydrat*, entsteht aus Benzolsulfochlorid, $C_6H_5—SO_2Cl$, nach S. 389 (vgl. B. 28, 2319) oder beim Erhitzen von Phenol mit Schwefelphosphor; ferner aus Diazobenzolchlorid durch (am besten indirecten) Austausch der Diazogruppe gegen —SH (vgl. B. 23, 738, R. 327). Stark unangenehm riechende Flüssigkeit von ausgesprochenem Mercaptancharakter (s. S. 104).

Bildet Salze, z. B. eine in glänzenden Nadeln krystallisirende *Quecksilber*verbindung $(C_6H_5S)_2Hg$. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine kirschrothe, dann blaue Färbung. Leicht oxydirbar zu

Phenyldisulfid, $(C_6H_5)_2S_2$, welches sehr leicht aus der Kaliumverbindung des Thiophenols durch Jod, oder beim Stehen der ammoniakalischen Lösung desselben an der Luft entsteht. Glänzende Nadeln vom Sm.-P. 60°; leicht reducirbar zu Thiophenol.

Phenylsulfid, $(C_6H_5)_2S$, entspricht dem Aethylsulfid. Es entsteht u. a. durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Thiophenol (B. 23, 2469) und von Brombenzol auf Thiophenolblei:

$$C_6H_5—N_2—Cl + H—S—C_6H_5 = C_6H_5—S—C_6H_5 + N_2 + HCl.$$

Durchdringend lauchartig riechende Flüssigkeit.

Man vgl. die bez. Verbindungen der Fettreihe, S. 103 ff.

Chlor- und Bromphenole.

Chlor erzeugt beim Einleiten in Phenol **o- und p-Chlorphenol.** Die gleichen Körper (auch m-) entstehen aus den Halogennitrobenzolen durch Reduction und Diazotirung.

Die p-Verbindungen haben unter den isomeren Biderivaten den höchsten Schmelzpunkt, die o-Verbindungen den niedrigsten (o-Chlor- und Bromphenol sind flüssig, die p-Verbindungen fest). Beim Schmelzen mit Kalihydrat entstehen Dioxybenzole, S. 402 (oft unter molecularer Umlagerung). Die Chlorphenole haben einen scharfen anhaftenden Geruch. Es sind alle fünf Wasserstoffatome des Phenols durch Chlor und Brom ersetzt worden.

Nitrophenole.

Durch Vermischen von Phenol mit verdünnter kalter Salpetersäure entstehen **o- und p-Nitrophenol** (in der Kälte vorwiegend p-, in der Wärme mehr o-Verbindung). Bei der Destillation mit Wasserdämpfen geht die 1,2-Verbindung (gelbe Prismen, stark riechend) über, die 1,4-Verbindung (farblose Tafeln) bleibt zurück. Bildung s. auch S. 393 und 368. Ferner entstehen Nitrophenole durch Oxydation der Nitrosophenole (s. d.). **m-Nitrophenol** resultirt aus dem m-Nitranilin durch Diazotirung (Kochen seiner Diazoverbindung mit Wasser).

Der Säurecharakter des Phenols ist durch Eintritt der Nitrogruppe verstärkt, so dass die Salze durch Kohlensäure nicht zersetzt werden und aus den Nitrophenolen durch Alkalicarbonat entstehen.

Das **o-Nitrophenolnatrium**, $C_6H_4(NO_2)ONa$, bildet dunkelrothe Prismen, das **p-Nitrophenolkalium** goldgelbe Nadeln. Halogen wirkt leicht weiter substituirend ein; desgl. Salpetersäure. So resultiren (auch aus Phenol direct) zwei isomere **Dinitrophenole**, $C_6H_3(NO_2)_2OH$ ($OH:NO_2:NO_2 = 1:2:4$ und $1:2:6$; also die zwei Nitrogruppen stets in m-Stellung zu einander). Weitere Nitrirung giebt

Pikrinsäure, *Trinitrophenol*, $C_6H_2(NO_2)_3.OH$ ($OH:3NO_2 = 1:2:4:6$). Entdeckt 1771. Auch darstellbar durch directe Oxydation von s-Trinitrobenzol mit Ferridcyankalium. Bildet sich aus den verschiedensten organischen Substanzen (Seide, Leder, Wolle, Harze, Anilin) durch concentrirte Salpetersäure. Ist eine starke Säure, deren schön krystallisirende Salze beim Erhitzen wie durch Stoss heftig explodiren. Krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in fast farblosen oder schwach gelben Blättern oder Prismen; in kaltem Wasser ist sie wenig löslich. Sm.-P. 122°; unzersetzt sublimirbar, auch explodirbar. Dient zu Schiesspräparaten und als gelber Farbstoff.

Phosphorpentachlorid giebt **Pikrylchlorid**, $C_6H_2(NO_2)_3Cl$, welches im Verhalten den Säurechloriden gleicht (s. S. 334). Mit vielen

Kohlenwasserstoffen (C_6H_6, $C_{10}H_8$ etc.) entstehen schön krystallisirende additionelle Verbindungen.

Auch Isomere der Pikrinsäure sind bekannt.

Amidophenole.

Durch Reduction gehen die Nitrophenole in Amidophenole, resp. Diamidophenole, Nitroamidophenole etc. über:

$C_6H_4(OH)NH_2$ $C_6H_3(OH)(NH_2)_2$ $C_6H_3(OH)NO_2(NH_2)$ $C_6H_2(OH)(NH_2)_3$.
o-, m-, p-Amidophenol — Diamidophenole — Nitramidophenole — Triamidophenol

Die *Amidophenole* (*Hofmann*, 1857) besitzen neben dem sauren Charakter der Phenole noch basische Eigenschaften, so dass sie mit Säuren Salze geben und auch als Phenole noch Salze und Derivate zu bilden vermögen (s. f. S. Anisidin); zugleich sind auch die Amidwasserstoffe in der verschiedenartigsten Weise (wie bei Anilin) austauschbar, zumal gegen Säureradicale.

Die **salzsauren** Amidophenole sind relativ luftbeständig und oft sublimationsfähig, die freien Basen (farblose Blättchen) hingegen werden, zumal in unreiner Form, sehr leicht schon an der Luft unter Schwarzfärbung und Verharzung oxydirt.

o-Amidophenol, $C_6H_4(OH)(NH_2)$, Sm.-P. 170°, liefert mit Säuren statt der normalen Derivate wie ein o-Diamin sog. „Anhydrobasen", z. B. mit Ameisensäure das Methenyl-o-amidophenol, $C_6H_4\langle{}^{N}_{O}\rangle CH$ (Krystalle, unzersetzt siedend).

m-Amidophenol, $C_6H_4(OH)(NH_2)$, und **Diäthyl-m-amidophenol,** $C_6H_4(OH)[N(C_2H_5)_2]$, entstehen durch Schmelzen der m-Amidobenzolsulfosäure resp. ihres Diäthylderivates mit Alkali. Diäthyl-m-amidophenol dient zur Darstellung des rothen Farbstoffs Rhodamin.

p-Amidophenol, Sm.-P. 183°. Entsteht u. a. bei der Electrolyse des Nitrobenzols in conc. Schwefelsäure, sowie durch Umlagerung aus dem isomeren Phenylhydroxylamin (S. 387). Es ist leicht oxydirbar zu Chinon und wird durch Chlorkalk in Chinonchlorimid (s. d.) übergeführt. Dient in der Photographie als Entwickler („*Rodinal*"), desgl. sein Methylderivat, **Monomethyl-p-amidophenol** („*Metol*").

Auch **Amidothiophenole,** $C_6H_4(SH)NH_2$, sind bekannt, von welchen die o-Verbindung wieder durch die leichte Bildung von *Anhydroverbindungen*, wie $C_6H_4\langle{}^{N}_{S}\rangle CH$ (**Methenylamidothiophenol,** isomer Phenylsenföl), charakterisirt ist (*A. W. Hofmann*, B. **13**, 1226).

Eine complicirtere Verbindung dieser Art ist der durch Erhitzen von Paratoluidin mit Schwefel und nachherige Sulfurirung entstehende gelbe Baumwollfarbstoff, **Primulin,** welcher einer weiteren Diazotirung und Ueberführung in Azofarbstoffe auf und ausser der Faser fähig ist.

Die **Anisidine**, *Amidoanisole, Methoxyaniline*, $C_6H_4(O.CH_3).NH_2$, und **Phenetidine**, $C_6H_4(O.C_2H_5).NH_2$, sind dem Anilin ähnliche Basen, welche in der Farbentechnik Verwendung finden (Azofarben).

Das **Acet-p-phenetidin**, $C_6H_4(O.C_2H_5).(NH.C_2H_3O)$, weisse Krystalle, findet unter dem Namen „*Phenacetin*" als Antipyreticum und Neuralgicum medicinische Verwendung, desgleichen andere analog constituirte p-Amidophenolderivate (*Phenocoll*; *Salophen* [s. d.] etc.).

Die **Oxydiphenylamine**, $C_6H_5—NH—C_6H_4.OH$, sind phenylirte Amidophenole und reagiren demgemäss (s. a. S. 367).

Als *Amidol* dienen Salze des **Diamidophenols** 1 : 2 : 4 (aus Dinitrophenol) in der Photographie als Entwickler.

Phenolsulfosäuren.

Phenolsulfosäuren, $C_6H_4(OH)(SO_3H)$. Die o- und p-Säure entstehen aus Phenol und conc. Schwefelsäure, weit leichter als Benzolsulfosäure (schon bei mittlerer Temperatur); die o-Säure geht in der Wärme (selbst in wässeriger Lösung) in die p-Säure über. Die m-Verbindung ist indirect aus m-Benzoldisulfosäure durch Kalischmelze darstellbar. Krystallisirende Substanzen.

Die o- und m-Verbindungen geben beim Schmelzen mit Kali o- und m-Dioxybenzol.

o-Phenolsulfosäure findet als „*Aseptol*" oder „*Sozolsäure*" (Antisepticum) Verwendung (B. 18, Ref. 506); desgleichen ist die **Dijod-p-phenolsulfosäure**, $C_6H_2.J_2(OH)(SO_3H)$, das „*Sozojodol*", ein dem Jodoform entsprechendes Antisepticum.

Phenol-di- und **tri-sulfosäuren** sind bekannt.

Homologe des Phenols.

Die Homologen des Phenols sind diesem in den meisten Eigenschaften ausserordentlich ähnlich, bilden völlig analoge Derivate und besitzen gleichfalls einen eigenthümlichen (die Kresole unangenehm fäcalartigen, die höheren Homologen einen schwächeren) Geruch und desinficirende Wirkung.

Vom Phenol sind sie hauptsächlich verschieden durch die Anwesenheit von Seitenketten, welche wie beim Toluol etc. Umwandlungen erleiden können. Zumal sind sie, wenn man sie in Form ihrer Alkyl- oder Acetylderivate oder als saure Schwefelsäure- oder Phosphorsäureester verwendet, in der Art oxydirbar, dass die Seitenketten (Methylgruppen) in Carboxyl umgewandelt werden. Es entstehen dann Oxycarbonsäuren (s. d.). Die Kresole etc. selbst können durch Chromsäuremischung nicht oxydirt werden und werden durch Permanganat völlig zerstört.

Negative Substituenten, zumal in der o-Stellung befindliche, erschweren jene Oxydirbarkeit in saurer, erleichtern sie in alkalischer Lösung.

Die *Kresole*, $C_6H_4(CH_3)OH$, sind alle drei im Steinkohlentheer vorhanden, auch im Fichten- und Buchenholztheer enthalten und aus den entsprechenden Toluidinen darstellbar. Die o-Kresylschwefelsäure (analog Phenylschwefelsäure) ist im Pferdeharn, die Paraverbindung im Menschenharn aufgefunden worden.

Das **m-Kresol** stellt man zweckmässig aus Thymol (s. u.) durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid und dann Kalihydrat dar.

Das **p-Kresol**, $C_6H_4(CH_3)OH$, ist ein Product der Eiweissfäulniss. Seine *Dinitroverbindung* ist ein goldgelber Farbstoff.

Rohes Kresol wird durch Zusatz von Harz- oder Oelseife wasserlöslich; die Präparate, **Creolin** bezw. **Lysol**, dienen als Antiseptica.

Thymol, $C_{10}H_{14}O(CH_3 : C_3H_7 : OH = 1:4:3)$, findet sich neben Cymol und Thymen, $C_{10}H_{16}$ (s. Terpene), im Thymianöl (Thymus Serpyllum) und wird als Antisepticum verwendet.

Das **Carvacrol** ($CH_3 : C_3H_7 : OH = 1:4:2$) (in Origanum hirtum) wird durch Erhitzen von Campher mit Jod, oder aus dem isomeren Carvon (siehe Terpene), durch glasige Phosphorsäure dargestellt.

Xylenol findet sich im Buchenholztheer-Kreosot.

Weitere **homologe** Phenole s. Tab. S. 391; auch **Aethyl-, Propyl-** und **Butylphenole** sind dargestellt. — Ein Jodderivat des **Isobutyl-o-kresols** ist das jodoformartig wirkende *Europhen*.

B. Zweiwerthige Phenole.

Durch zweimaligen Eintritt von Hydroxyl in das Benzol und seine Homologen entstehen die zweiwerthigen Phenole. Dieselben sind den einwerthigen in den meisten Beziehungen durchaus analog und von ihnen in derselben Weise unterschieden, wie die zweiwerthigen Alkohole von den einwerthigen. Sie entstehen auch völlig analog den einwerthigen Phenolen, zumal durch die Kalischmelze (S. 393). Die p-Dioxyverbindungen sind charakterisirt durch ihren nahen Zusammenhang mit den Chinonen (S. 405). Viele mehrwerthige Phenole sind starke Reductionsmittel.

---

a. *Dioxybenzole.* 1. **Brenzcatechin**, $C_6H_4(OH)_2$, 1:2, eine in kurzen, weissen, rhombischen Prismen krystallisirende, sublimirbare, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche Verbindung, ist zuerst durch Destillation von Catechin (Mimosa Catechu) dar-

gestellt worden und entsteht aus manchen Harzen wie aus der o-Phenolsulfosäure beim Schmelzen mit Kali. Es ist im Rübenrohzucker enthalten.

Man stellt es dar aus seinem Monomethyläther, dem Guajacol, durch Erhitzen mit Jodwasserstoff (siehe Anisol, S. 396).

Brenzcatechin ist wie die meisten mehrwerthigen Phenole in alkalischer Lösung sehr unbeständig; dieselbe wird an der Luft bald grün, dann schwarz. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid grün, dann durch etwas Ammoniak violett (Reactionen der o-Dioxyverbindungen). Es besitzt reducirende Eigenschaften; so scheidet es aus Silbernitrat schon in der Kälte das Metall ab.

Durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor entstehen Derivate des Pentamethylens, dann solche der Fettreihe (*Zincke-Küster*).

Guajacol, $C_6H_4(OH)(O.CH_3)$, ist ein Bestandtheil des Buchenholztheers. Es wird aus Brenzcatechin durch Kochen mit Kali und methylschwefelsaurem Kali dargestellt, zeigt gleichfalls obige Eisenchloridreaction und besitzt reducirende Eigenschaften. Es wird als Expectorans medicinisch verwendet, desgl. sein Benzoylester („*Benzosol*").

2. **Resorcin**, $C_6H_4(OH)_2$, 1:3 (*Hlasiwetz*, *Barth*, 1864), entsteht aus manchen Harzen (Galbanum, Asa foetida) durch schmelzendes Kali; auch aus m-Phenolsulfosäure, ferner aus allen drei Brombenzolsulfosäuren und aus m- und p-Benzoldisulfosäure durch die Kalischmelze. Auf letzterem Wege wird es technisch dargestellt. Entsteht auch durch Destillation von Brasilienholzextract. Weisse, rhombische Prismen oder Tafeln, die sich an der Luft leicht bräunen, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind, Silbernitrat in der Wärme, alkalische Silberlösung schon in der Kälte reduciren. Eisenchlorid giebt eine dunkelviolette Färbung. Es wirkt therapeutisch ähnlich, aber milder wie Carbolsäure.

Bildet mit salpetriger Säure Farbstoffe. — Durch Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid wird es in Fluoresceïn übergeführt (s. Eosine) (*Reaction* auf m-Dioxybenzole) und daher im Grossen dargestellt. Diazoverbindungen führen es in Azofarbstoffe über (s. S. 383). Dabei kann die Azogruppe (R—N_2—) sowohl einmal (*Monoazofarbstoffe*) als auch zweimal (*primäre Disazofarbstoffe*) eintreten, ähnlich wie bei Metadiaminen. Sein Trinitroderivat ist die **Styphninsäure**, $C_6H(OH)_2(NO_2)_3$, welche auch aus manchen Gummiharzen durch Salpetersäure gebildet wird.

3. **Hydrochinon**, $C_6H_4(OH)_2$ (1:4) (*Wöhler* 1844).

Entsteht durch Oxydation der Chinasäure; aus Arbutin (s. d.) durch Verseifung; aus Succinylbernsteinsäureester (s. d.), etc.

Darstellung. Durch Oxydation von Anilin mit Chromsäuremischung, auch wohl durch Reduction von Chinon mit schwefliger

Säure. Monokline Blättchen oder hexagonale, sublimirbare Prismen, von ziemlich gleicher Löslichkeit wie die Isomeren. Siedepunkt 285°. Ammoniak färbt rothbraun; Chromsäure, Eisenchlorid und andere Oxydationsmittel führen es in Chinon (ev. auch in Chinhydron, S. 406) über.

Es wirkt stark reducirend und findet daher in der Photographie als „Entwickler" Verwendung; vgl. a. B. 25, R. 432.

Durch Bleiacetat wird Brenzcatechin weiss, Resorcin nicht, Hydrochinon nur bei Gegenwart von Ammoniak gefällt. Vgl. a. B. 28, R. 327.

b. *Dioxytoluole*, $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$ (s. B. 15, 2995).

1. **Orcin**, $CH_3:2(OH) = 1:3:5$, findet sich in vielen Flechten (Roccella tinctoria, Lecanora etc.). Es entsteht aus Orsellinsäure durch Kohlensäure-Abspaltung wie durch Schmelzen von Aloëextract mit Kali, und ist auch aus Toluol synthetisch darstellbar (Ber. 15, 2992). Interessant ist seine Synthese aus Acetondicarbonsäureester (S. 256) und Natrium (B. 19, 1446).

Farblose, sich leicht röthende Prismen von süsslichem Geschmack, deren wässerige Lösung durch Eisenchlorid blauviolett gefärbt wird. Giebt mit Phtalsäureanhydrid kein Fluoresceïn. Durch Oxydation der ammoniakalischen Lösung an der Luft entsteht das

Orceïn, $C_{28}H_{24}N_2O_7$, der Hauptbestandtheil des käuflichen Orseillefarbstoffes, der auch aus den genannten Flechten direct dargestellt wird. Hiermit verwandt ist der Lackmusfarbstoff.

2. **Homobrenzcatechin**, $C_6H_3(CH_3)(OH)_2$, $CH_3:2(OH) = 1:3:4$. Sein Monomethyläther, das **Kreosol**, $C_6H_3(CH_3)(OH)(O.CH_3)$, findet sich im Buchenholztheer; es ist eine bei 220° siedende, dem Guajacol ähnliche und (als Derivat des Brenzcatechins) sich mit Eisenchlorid grün färbende Flüssigkeit.

3. Andere Isomere sind **Cresorcin, Toluhydrochinon** etc.

c. Homolog sind z. B. **Xylorcin** und Betaorcin (m-Dioxy-p-Xylol), $C_6H_2(CH_3)_2(OH)_2$, **Mesorcin**, $C_6H(CH_3)_3(OH)_2$ (siehe Tab. S. 391); **Thymohydrochinon**, $C_{10}H_{14}O_2$ (in Arnica montana enthalten) etc.

d. Ein Derivat eines *ungesättigten* zweiwerthigen Phenols ist das **Eugenol**, $C_{10}H_{12}O_2$, gleich $C_6H_3(OH)(OCH_3)(CH_2.CH:CH_2)$, der Hauptbestandtheil des Nelkenöls. Geht durch alkoholisches Kali über in das isomere **Isoeugenol**, $C_6H_3(OH)(OCH_3)(CH:CH.CH_3)$.

e. Von reducirten Benzolen leiten sich ab:

Dihydroresorcin, $C_6H_6O_2.H_2$, direct durch Reduction des Resorcins erhalten, farblose Prismen, Sm.-P. 105°, besitzt saure Eigenschaften und reagirt (ähnlich wie Phloroglucin, s. d.) nach zwei tautomeren Formeln: bald als m-Oxyketotetrahydrobenzol, bald als m-Diketohexamethylen (*Merling*, A. 278, 20). Uebergang in und Rückbildung aus γ-Acetobuttersäure s. S. 338.

Chinit (1,4-Cyclohexandiol), p-*Dioxyhexamethylen*, $C_6H_4(OH)_2.H_6$, synthetisch durch Reduction des *p*-Diketohexamethylens (S. 407) er-

halten. Existirt in zwei cistrans-isomeren Modificationen. Krystallinische Krusten, Sm.-P. 101° und 139°. Geschmack erst süss, dann bitter. Chinit ist der einfachste Repräsentant der Inosit-Zuckergruppe (s. S. 405). Vom ihm aus ist eine Reihe von Derivaten des reducirten Benzols zugänglich. *Baeyer*, A. 278, 92.

C. Dreiwerthige Phenole.

$C_6H_3(OH)_3$ { Pyrogallol = 1:2:3 = v; Phloroglucin = 1:3:5 = s; Oxyhydrochinon = 1:2:4 = a } s. Tab. S. 391.

1. Das **Pyrogallol**, auch Pyrogallussäure genannt (*Scheele* 1786), ist das wichtigste dieser drei Isomeren. Es entsteht — abgesehen von synthetischen Reactionen — beim Erhitzen von *Gallussäure* (s. d.) unter Kohlensäureabspaltung:

$$C_6H_2(OH)_3.CO_2H = C_6H_3(OH)_3 + CO_2.$$

Weisse Blättchen, Sm.-P. 132°, unzersetzt sublimirbar, in Wasser leicht löslich. Energisches Reductionsmittel, z. B. für Silbersalze; absorbirt in alkalischer Lösung lebhaft den Sauerstoff der Luft (Verwendung bei Gasanalysen, als „Entwickler" in der Photographie u. s. f.). Die wässerige Lösung wird durch oxydirte Eisenvitriollösung blauschwarz, durch Jod purpurroth gefärbt.

Reagirt nicht mit Hydroxylamin (s. u. Phloroglucin).

Pyrogalloldimethyläther, $C_6H_3(OH)(OCH_3)_2$ (*Hofmann*), ist im Buchenholztheer vorhanden, desgleichen die Dimethyläther der dem Pyrogallol *homologen* Verbindungen, $C_6H_2(CH_3)(OH)_3$ und $C_6H_2(C_3H_7)(OH)_3$.

2. Das **Phloroglucin** (*Hlasiwetz* 1855) entsteht beim Schmelzen verschiedener Harze und des Resorcins mit Kali resp. Natron, ferner aus dem Phloretin (s. d.) durch Alkali, und aus seinem Tricarbonsäureester (s. d.) durch Schmelzen mit Kali (Abspaltung der Carboxylgruppen). Grosse verwitternde Prismen, die unzersetzt sublimiren. Sm.-P. 218°. Wird durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt.

Eine salzsaure Phloroglucinlösung dient als Reagens auf Holzpapier, das sich damit violett färbt.

Phloroglucin reagirt (analog dem Succinylbernsteinsäureester, s. d.) zum Theil wie ein Phenol der Formel $C_6H_3(OH)_3$ [so giebt es Metallverbindungen und einen in Alkali unlöslichen **Trimethyläther**, $C_6H_3(O.CH_3)_3$], aber da es mit Hydroxylamin nach Art der Ketone ein **Trioxim**, $C_6H_6(N.OH)_3$, liefert, so scheint es leicht die Atomgruppirung eines Ketons, $CH_2-CO-CH_2-CO-CH_2-CO$, des *Triketohexamethylens* zu bilden, welche man im Gegensatz zur ersteren (der

tertiären) als *secundäre* (oder *Pseudo-*)Form bezeichnet. Vergl. S. 275 und S. 326; B. **19**, 159, 2186; B. **23**, 1272.

Die Einwirkung von Chlor auf Phloroglucin ergiebt u. a. **Hexachlortriketohexamethylen**, $C_6Cl_6O_3$, welches in Dichloressigsäure und Tetrachloraceton, ferner gechlortes Acetylaceton u. s. f. gespalten werden kann (*Zincke-Kegel*, B. **22**, 1467; **23**, 230).

Phloroglucit (Cyclohexantriol), $C_6H_3(OH)_3 . H_6$, entsteht durch Reduction des Phloroglucins. Krystallisirt mit 2 Mol. Wasser; Sm.-P. 185°; schmeckt süss. B. **27**, 357.

3. Das **Oxyhydrochinon** entsteht durch Schmelzen von Hydrochinon mit Kali (B. **16**, 1231). Es reagirt nicht mit Hydroxylamin.

D. Vier-, fünf- und sechswerthige Phenole.

Ein **Tetraoxybenzol**, $C_6H_2(OH)_4$ (1 : 2 : 4 : 5), lässt sich aus Dinitroresorcin darstellen (B. **21**, 2374). Graue, silberglänzende Blättchen vom Sm.-P. 215 bis 220°. Sein Chlorderivat, das **Dichlortetraoxybenzol**, $C_6Cl_2(OH)_4$, ist leicht oxydirbar zu Chloranilsäure, s. S. 408.

Hexaoxybenzol, $C_6(OH)_6$, bildet als Kalisalz das sogenannte *Kohlenoxydkalium*, $C_6O_6K_6$. Es krystallisirt in weissen, sehr leicht oxydirbaren Prismen und lässt sich in das Chinon (Trichinon) C_6O_6 (S. 408) überführen. Es ist synthetisch dargestellt worden (B. **18**, 499, 1833).

Als *mehrwerthige Phenole* des reducirten Benzols, z. B. $C_6H(H_6)(OH)_5$, sind vielleicht zu betrachten der dem Mannit ähnliche **Quercit** (in Quercus), und der **Inosit**, *Phaseomannit*, $C_6H_{12}O_6 = C_6H_6(OH)_6$, eine zuckerähnliche Substanz, welche sich im thierischen Organismus (Herzmuskel), sowie in vielen Pflanzen (unreifen Bohnen, Erbsen, Linsen) findet. Grosse verwitternde Krystalle. Existirt in einer rechts-, einer linksdrehenden und einer inactiven Modification.

Auch der **Pinit**, $C_7H_{14}O_6$, eine zuckerartige, in Pinus Lambertiana vorkommende Verbindung gehört hierhin, da er durch Jodwasserstoff in Inosit und Jodmethyl gespalten wird.

E. Chinone und verwandte Verbindungen.

1. Chinone.

Chinon, $C_6H_4O_2$ (1838), entsteht durch Zusatz von Chromsäure zu einer Lösung von *Hydrochinon*. Es ist eine in gelben Nadeln oder Prismen krystallisirende und sublimirende, in kaltem Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht lösliche Substanz von charakteristisch stechendem, an Nussschalen erinnerndem Geruch. Ihm entspricht eine ganze Anzahl höherer Homologen etc. Auch diese sind (meist gelb) gefärbt, fest und mit Wasserdämpfen flüchtig; sie entstehen durch Oxydation der entsprechenden Para-

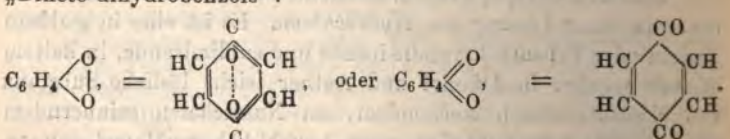
dioxyverbindungen oder auch höherwerthiger Phenole, welche je zwei Hydroxyle in Parastellung enthalten.

Die isomeren Dioxybenzole zeigen diese Chinonbildung nicht.

Das Chinon entsteht auch bei der Oxydation vieler Anilin- und Phenolderivate, welche der Parareihe angehören, wie von p-Amidophenol, Sulfanilsäure, p-Phenolsulfosäure, ferner des Anilins selbst durch Chromsäure (Darstellungsmethode siehe B. **19**, 1467). Es wurde zuerst aus Chinasäure (s. d.) durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure gewonnen. Sm.-P. 116°. Mit Wasserdämpfen ist es leicht, doch nicht ohne starke Zersetzung flüchtig. Bräunt sich am Licht und färbt die Haut gelbbraun. Wird durch Reductionsmittel leicht reducirt zu Hydrochinon und kann daher oxydirend wirken.

Addirt in Chloroformlösung zwei bezw. vier Atome Brom unter Bildung eines *Di-* bezw. *Tetrabromids* ($C_6H_4O_2.Br_4$). Unter anderen Bedingungen wirken Brom und Chlor substituirend. Salzsäure bildet *Monochlorhydrochinon*, $C_6H_4O_2 + HCl = C_6H_3Cl(OH)_2$. Mit primären Aminen entstehen schwer lösliche, krystallisirte, auch mit Phenolen (gefärbte) Verbindungen. Ist in Alkali löslich, die Lösung zersetzt sich schnell. Mit Hydrochinon bildet es eine directe additionelle Verbindung, $C_6H_4O_2 + C_6H_4(OH)_2$, das **Chinhydron** (grüne, metallglänzende Prismen), welches auch als Zwischenproduct bei der Oxydation des Hydrochinons (s. S. 403) oder Reduction des Chinons resultirt.

Constitution. Das Chinon leitet sich vom Benzol durch Austausch zweier Wasserstoff- gegen zwei Sauerstoffatome ab. Diese letzteren nehmen wegen der nahen Beziehung des Chinons zum Hydrochinon die p-Stellung ein. Man kann zur Erklärung der Constitution des Chinons entweder annehmen, dass diese beiden Sauerstoffatome, wie im Wasserstoffsuperoxyd, H—O—O—H, an einander gebunden sind, so dass der Benzolkern unverändert bleibt, oder aber sich vorstellen, dass der letztere eine partielle Reduction erleide unter Bildung eines Derivats von C_6H_8, eines „Diketo-dihydrobenzols“:



Nach ersterer Formel wären die Chinone *Superoxyde*, nach letzterer *Ketone*. Zu Gunsten der zweiten, von *Fittig* aufgestellten,

jetzt fast allgemein angenommenen Formel sprechen die Ueberführbarkeit des Chinons durch Hydroxylamin in ein Oxim und ein Dioxim (s. u.), seine Fähigkeit, mit Brom Additionsproducte zu bilden, und seine Beziehungen zum analog constituirten Anthrachinon (s. d.). Vgl. B. **18**, 568; Ann. **223**, 170; J. pr. Ch. **42**, 161.

Die S. 337 besprochene Bildung des Succinylbernsteinsäureesters involvirt eine *Synthese* des Chinons. Die Succinylbernsteinsäure ist die Dicarbonsäure eines hypothetischen Dioxydihydrobenzols, $C_6H_4.H_2.(OH)_2$, und kann durch Austritt von zwei Wasserstoffatomen in die Dicarbonsäure des Hydrochinons, $C_6H_4(OH)_2$, sowie weiter durch Brom in Bromanil (Tetrabromchinon) übergeführt werden. Siehe Ann. **211**, 306; B. **16**, 1411; B. **19**, 429; B. **23**, 1273.

Tetrahydrochinon, $C_6H_4.(O_2).H_4$, ist aus Succinylbernsteinsäureester durch Eliminirung der Carboxyle darstellbar, wobei es an Stelle des tautomeren hyp. Dioxydihydrobenzols (s. o.) erhalten wird. Es besitzt die Constitution eines *p-Diketohexamethylens* (Cyclohexandion), $\begin{matrix}CH_2—CO—CH_2\\ |\quad\quad\quad |\\ CH_2—CO—CH_2\end{matrix}$. Weisse Prismen; Sm.-P. 78°. Giebt bei der Reduction Chinit (S. 403). Vgl. B. **22**, 2168; **23**, 1272; A. **278**, 90.

Chinonmonoxim, *Nitrosophenol*, $C_6H_5O_2N$, entsteht ausser durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Chinon (s. o.), durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenol (*Baeyer*, B. **7**, 964) und beim Kochen von Nitrosodimethylanilin mit Natronlauge (s. S. 369). Farblose, sich leicht bräunende Nadeln oder grünbraune Blätter. Verpufft beim Erhitzen.

Bildet *Salze*, z. B. ein in rothen Nadeln krystallisirendes Natronsalz, und Aether (A. **277**, 85). Rothes Blutlaugensalz in alkalischer Lösung oxydirt zu p-Nitrophenol, Zinn und Salzsäure reduciren zu p-Amidophenol. Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure giebt es die *Liebermann*'sche Reaction.

Man schrieb ihm früher die Formel $C_6H_4(NO)(OH)$ zu; es ist indess eine *Isonitroso*verbindung, ein Oxim (s. S. 151) des Chinons, mit der Formel $C_6H_4\leqslant^{N.OH}_{O}$ (s. B. **17**, 213, 801), wie aus seiner Bildung aus Chinon hervorgeht, und daraus, dass es weiter durch Hydroxylamin in

Chinondioxim, $C_6H_4\leqslant^{N.OH}_{N.OH}$, übergeführt wird (B. **20**, 613; **21**, 428).

Sowohl von Chinon wie von Hydrochinon leiten sich gechlorte etc. Producte ab (s. o. Monochlorhydrochinon).

Chloranil, *Tetrachlorchinon*, $C_6Cl_4O_2$, gelbe, glänzende Blättchen, wird durch Chlorirung von Chinon und auch bei der Oxydation sehr vieler organischer Substanzen, z. B. des Phenols

mit Salzsäure und chlorsaurem Kali erhalten. Geht durch Reduction in das farblose **Tetrachlorhydrochinon** über und wirkt als Oxydationsmittel, führt z. B. Dimethylanilin in ein Methylviolett über. Durch verdünnte Kalilauge wird es in **chloranilsaures Kali**, $C_6Cl_2O_2(OK)_2 + H_2O$, übergeführt (dunkelrothe Nadeln), welchem auch eine analoge Nitroverbindung, **nitranilsaures Kali**, $C_6(NO_2)_2O_2(OK)_2$, correspondirt. Letzteres Salz ist ausgezeichnet durch seine Schwerlöslichkeit.

Durch Einwirkung von Chlor auf Chloranil und Chloranilsäure entstehen eine Reihe complicirter chlorhaltiger Producte der Hexa- und Pentamethylenreihe, schliesslich gechlorte Fettkörper. Tabellarische Uebersicht: *Hantzsch*, B **22**, 2841; s. ferner B. **25**, 827, 842.

Homologe des Chinons sind: **Toluchinon**, $C_6H_3(O_2)(CH_3)$; **Xylochinon**, $C_6H_2(O_2)(CH_3)_2$; **Thymochinon**, $C_6H_2(O_2)(CH_3)(C_3H_7)$ etc. Mehrere derselben sind synthetisch darstellbar durch Condensation von 1,2-Diketonen. So giebt das Diacetyl, S. 230, unter dem Einfluss von Alkali Xylochinon (B. **21**, 1411).

Das dem Tetraoxybenzol (S. 405) entsprechende **Dioxychinon**, $C_6H_2(O_2)(OH)_2$, bildet dunkelgelbe Nadeln (B. **21**, 2374). Es ist die Muttersubstanz der Chlor- und Nitranilsäure (s. o.).

Aus dem Hexaoxybenzol (S. 405) sind darstellbar **Tetraoxychinon**, $C_6(O_2)(OH)_4$, **Dioxydichinoyl**, $C_6(O_2)(O_2)(OH)_2$ = *Rhodizonsäure*, endlich **Trichinoyl**, $C_6(O_2)(O_2)(O_2)$ [+ $8H_2O$]. Bei den beiden letzteren Verbindungen ist die Chinonbildung innerhalb des Molecüls mehrfach erfolgt. Siehe B. **18**, 499, 1833; **23**, 3136 etc.

2. Indamine und Indophenole; Chinonimide.

Als *Indamine* bezeichnet man nach *Nietzki* unbeständige, durch Mineralsäure leicht zersetzbare (meist grüne bis blaue) Farbstoffe, welche durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Amine, z. B. Dimethylanilin, oder durch Zusammenoxydiren von p-Diaminen mit (Mon-) Aminen in der Kälte entstehen. — Der einfachste Repräsentant ist das

Indamin, *Phenylenblau*, $C_{12}H_{11}N_3$.

Es entsteht durch Oxydation eines Gemisches von Anilin und p-Phenylendiamin und geht durch Reduction in p-Diamidodiphenylamin, $NH(C_6H_4 \cdot NH_2)_2$ (S. 357), über. Es steht daher zu letzterem in gleicher Beziehung wie Chinon zu Hydrochinon, und ist als ein substituirtes „*Chinondiimid*" aufzufassen, von der Constitution

$C_6H_4\!\!\begin{array}{l}/\!/N\!-\!C_6H_4\!-\!NH_2\\ \backslash\backslash NH\end{array}$, gleich $N\!\!\begin{array}{l}<\!C_6H_4\!-\!NH_2\\ <\!C_6H_4\!=\!NH\end{array}$ (resp. $N\!<\!\begin{array}{l}C_6H_4\cdot NH_2\\ C_6H_4\cdot NH\end{array}$).

Das einfachste Chinondiimid, $C_6H_4(NH)_2$, ist unbekannt, hingegen existiren Salze eines Chinondiimids, welches dem p-Amidodimethyl-

anilin entspricht. Auf der Bildung seines salzsauren Salzes, wohl $C_6H_4\begin{cases}N(CH_3)_2Cl\\NH\end{cases}$, beruht die fuchsinrothe Färbung verdünnter neutraler Amidodimethylanilinlösungen durch Eisenchlorid; mit Aminen condensirt es sich zu Indaminen, so mit Dimethylanilin zu

„Dimethylphenylengrün“, *Tetramethylindaminchlorid*, $C_{16}H_{19}N_3$ auch direct aus p-Amidodimethylanilin und Dimethylanilin darzustellen. Giebt bei der Reduction Tetramethyl-di-p-diamidodiphenylamin, $NH[C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2$ (S. 357). — Die Indamine sind wichtige Zwischenglieder bei der Safranin-, Methylenblau-etc.-fabrikation.

Auch sauerstoffhaltige Verbindungen, Indophenole (*Witt*), leiten sich durch Austausch von NH_2 resp. $N(CH_3)_2$ gegen OH (Erwärmen mit Alkali) hiervon ab, z. B. das **Phenolblau** (*Indoanilin*), $N\begin{cases}C_6H_4 . N(CH_3)_2\\C_6H_4 : O\end{cases}$, welches durch Oxydation von Amidodimethylanilin plus Phenol entsteht. Sein mittelst Naphtol (s. d.) hergestelltes Analogon, das **α-Naphtolblau**, bildet einen blauen, technisch verwendeten Farbstoff.

Indophenol, *Chinonphenolimid*, $N\begin{cases}C_6H_4 . OH\\C_6H_4 : O\end{cases}$, ein phenolartiger, in Alkohol roth, in Alkali blau löslicher Farbstoff, entsteht u. a. durch Oxydation von p-Amidophenol plus Phenol. Seine Leukoverbindung ist das **Di-p-dioxydiphenylamin**, $NH(C_6H_4 . OH)_2$, welches die Eigenschaften des Diphenylamins und eines Phenols in sich vereinigt (B. **16**, 2843; **18**, 2912).

3. Chinonchlorimide.

Verwandt mit den Chinonimiden sind die Chinonchlorimide, welche aus den salzsauren p-Amidophenolen bezw. p-Phenylendiaminen durch Oxydation mit Chlorkalk resultiren.

Das **Chinonchlorimid**, $C_6H_4(O)(N . Cl)$, entsteht aus p-Amidophenol, das **Chinondichlorimid**, $C_6H_4(N . Cl)_2$, aus p-Phenylendiamin. Ersteres bildet goldgelbe, mit Wasserdämpfen flüchtige Krystalle; es wird durch Reduction in Amidophenol zurückverwandelt, beim Kochen mit Wasser in Chinon übergeführt. Letzteres verhält sich analog. Man nimmt für diese Verbindungen die *Constitutionsformeln* an:

$$C_6H_4\begin{cases}O\\N . Cl\end{cases}\left(\text{oder } C_6H_4\begin{cases}O\\\dot{N} . Cl\end{cases}\right) \text{ und } C_6H_4\begin{cases}N . Cl\\N . Cl\end{cases}\left(\text{oder } C_6H_4\begin{cases}N\,Cl\\\dot{N}\,Cl\end{cases}\right).$$

Chinonchlorimid Chinondichlorimid

4. Chinonanile und Anilidochinone.

Bei gewissen Chinonen vermögen aromatische Basen, zumal Anilin, derart einzuwirken, dass unter Mitwirkung eines Oxyda-

tionsprocesses die Gruppe $(NHC_6H_5)'$ an Stelle von Kernwasserstoff einmal oder zweimal eintritt. Es entstehen so „*Anilidochinone*", meist roth oder dunkel gefärbte, krystallisirende Verbindungen. Andererseits kann auch der Chinonsauerstoff gegen den Rest $(NC_6H_5)''$ ersetzt werden, wodurch den Chinonimiden (s. o.) entsprechende „*Chinonanile*" entstehen.

Beide Umwandlungen sind repräsentirt z. B. im

Azophenin oder *Dianilidochinondianil*, $C_6H_2(NHC_6H_5)'_2(NC_6H_5)''_2$. Entsteht aus Anilin (plus salzsaurem Anilin) besonders durch Erhitzen mit Azo-, Amidoazo- oder Nitrosoverbindungen (B. 21, 676; 20, 2659). Letztere Verbindungen wirken hierbei wie p-Diamine plus Sauerstoff (*O. Fischer, Hepp*, B. 25, 2731). Rothe Blättchen. Liefert bei weiterem Erhitzen mit Anilin Indulinfarbstoffe (A. 262, 247).

XXIV. Aromatische Alkohole, Aldehyde und Ketone.

A. Aromatische Alkohole.

Während die Phenole zwar in ihren Eigenschaften an die (tertiären) Alkohole der Fettreihe erinnern, aber von ihnen in manchen Punkten abweichen, sind auch wirkliche aromatische Alkohole bekannt, d. h. Verbindungen, welche vollkommenen Alkoholcharakter besitzen. Der wichtigste unter ihnen ist der (primäre) Benzylalkohol, $C_7H_7.OH$. Derselbe ist isomer mit den Kresolen. Diese Isomerie erklärt sich durch eine andere Stellung des Hydroxyls im Molecül. Während die Kresole das Hydroxyl, wie alle Phenole, an den Benzolrest gebunden enthalten, befindet es sich im Benzylalkohol in der Seitenkette:

$C_6H_4(CH_3).OH$, Kresole; $C_6H_5{-}CH_2.OH$, Benzylalkohol.

Es ergiebt sich dies aus der Bildung des Benzylalkohols aus Benzylchlorid, $C_6H_5{-}CH_2Cl$ (und umgekehrt), sowie aus seiner Oxydirbarkeit zu einem Aldehyd und einer Säure mit gleich vielen Kohlenstoffatomen, die gleichfalls Monoderivate des Benzols sind:

$C_6H_5{-}CH_2.OH$	$C_6H_5{-}CHO$	$C_6H_5{-}CO.OH$.
Benzylalkohol	Benzaldehyd	Benzoësäure
(Benzolmethylol)	(Benzolmethylal)	(Benzolcarbonsäure)

Man kann den Benzylalkohol auch als Methylalkohol auffassen, in welchen eine C_6H_5-gruppe statt Wasserstoff eingetreten ist:

$CH_2<^{H}_{OH}$ $CH_2<^{C_6H_5}_{OH}$.

Methylalkohol, = Carbinol Benzylalkohol, = Phenylcarbinol

Er ist daher auch der *einfachste* existirende aromatische Alkohol.

Homolog sind, und zum Theil primäre, zum Theil secundäre Alkohole (es giebt auch tertiäre):

$C_8H_9.OH$: $C_6H_4(CH_3)—CH_2.OH$, Tolylalkohole; $\begin{cases} C_6H_5—CH_2—CH_2.OH \\ \text{u. } C_6H_5—CH(OH)—CH_3 \end{cases}$ Phenyläthylalkohole;

$C_9H_{11}.OH$: $C_6H_4(C_3H_7)—CH_2.OH$, Cuminalkohol (p), $C_6H_5—CH_2—CH_2—CH_2.OH$, Phenylpropylalkohol etc.

Auch *zwei-* und *dreiwerthige Alkohole* existiren, welche nach den früheren Darlegungen (S. 197 etc.) nicht weniger als acht resp. neun Atome Kohlenstoff enthalten können, z. B.:

$C_8H_{10}O_2$: $C_6H_4(CH_2.OH)_2$: p = Xylylenalkohol; o = Phtalylalkohol;
$C_9H_{12}O_3$: $C_6H_5—CH(OH)—CH(OH)—CH_2.OH$, Phenylglycerin.

Alle diese Verbindungen sind als Alkohole den Alkoholen der Fettreihe in Bezug auf *Bildung von Alkoholaten*, *Aethern*, *Estern*, *Mercaptanen*, *Aminen* etc. *vollkommen analog*. Sie sind aber gleichzeitig *Benzolderivate*, und somit existiren von ihnen auch Chlor-, Brom-, Nitro-, Amido- etc. -substitutionsproducte. Durch Eintritt der Phenylgruppe in ungesättigte fette Alkohole entstehen *ungesättigte* aromatische Alkohole, welche in ihrem chemischen Verhalten sich aufs engste den ungesättigten Substanzen der Fettreihe anschliessen, nur wieder gleichzeitig Benzolderivate sind.

Für die aromatischen *Aldehyde und Ketone* (S. 412 und 414) *gilt* mutatis mutandis *völlig das Gleiche*.

Benzylalkohol, $C_6H_5—CH_2.OH$. *Vorkommen:* Ist als Ester der Benzoësäure und der Zimmtsäure im Peru- und Tolubalsam enthalten. *Bildet sich* aus Benzylchlorid wie Alkohol aus Aethylchlorid. *Darstellung*: aus seinem Aldehyd durch Reduction, besser durch Einwirkung wässerigen Kalis, durch welches jener zur Hälfte oxydirt, zur Hälfte reducirt wird (B. **14**, 2394):

$$2C_6H_5—CHO + KOH = C_6H_5—CH_2.OH + C_6H_5—COOK.$$

Farblose Flüssigkeit von schwach aromatischem Geruch; S.-P. 206°; in Wasser schwer löslich.

Benzylalkohol entsteht auch bei der Reduction von Benzamid.

Der zugehörige Thioalkohol ist das **Benzylsulfhydrat**, $C_6H_5—CH_2.SH$, eine widrig riechende Flüssigkeit von typischen Mercaptaneigenschaften.

Sein alkoholisches Amin ist das bereits S. 372 besprochene **Benzylamin**, $C_6H_5—CH_2.NH_2$. Auch homologe Amine, ferner

Benzylhydroxylamine, z. B. $C_6H_5—CH_2—NH(OH)$, letztere in verschiedenen isomeren Modificationen, sind bekannt.

Phenylmethylcarbinol, $C_6H_5—CH(OH)—CH_3$, S.-P. 203°, ist durch Reduction des Acetophenons, $C_6H_5—CO—CH_3$ (S. 414), darstellbar und geht bei gelinder Oxydation wieder in dieses über.

Der einfachste ungesättigte Alkohol ist der

Zimmtalkohol, *Styren*, $C_9H_{10}O$, $= C_6H_5—CH=CH—CH_2(OH)$, welcher als Zimmtsäureester („Styracin") im Storax vorkommt. Glänzende, hyacinthenähnlich riechende Nadeln. Geht bei vorsichtiger Oxydation in Zimmtsäure, bei stärkerer Oxydation in Benzoësäure über.

B. Aromatische Aldehyde.

Benzaldehyd (Benzolmethylal), *Bittermandelöl*, $C_6H_5—CHO$.

Entdeckt 1803; untersucht von *Liebig* und *Wöhler* (Ann. **22**, 1).

Seine *Bildungsweisen* sind meist analog denen der Fettaldehyde; er entsteht:

a) durch Oxydation des zugehörigen Alkohols;

b) durch Reduction der entsprechenden Säure (Destillation von benzoësaurem mit ameisensaurem Kalk);

c) aus dem zugehörigen Dichlorid, $C_6H_5—CHCl_2$, Benzalchlorid (aus Toluol), durch Ueberhitzen mit Wasser oder Schwefelsäure, oder Kalkmilch (technische Methode); auch durch Kochen von Benzylchlorid mit Wasser und Bleinitrat;

d) aus Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11}$ (s. a. S. 264), durch Spaltung mit Schwefelsäure oder mittelst Emulsin (s. d.), neben Glucose und Blausäure:

$$C_{20}H_{27}NO_{11} + 2H_2O = C_6H_5—CHO + 2C_6H_{12}O_6 + CNH;$$

e) durch Einwirkung von Chromylchlorid, CrO_2Cl_2, auf Toluol (*Etard*'sche Reaction, wichtig für die Synthese von Aldehyden und auch gewissen Ketonen (S. 414), aus Kohlenwasserstoffen; B. **17**, 1462, 1700; s. a. S. 344).

Eigenschaften. Benzaldehyd ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von angenehmem Bittermandelölgeruch. S.-P. 179°; Spec. Gew. (15°) 1,05. In Wasser nur wenig (1 : 30), in Alkohol und Aether leicht löslich.

Sein *Verhalten* ist völlig das eines *Aldehyds*, also ist er: a) leicht oxydirbar zur Säure, und reducirt ammoniakalische Silberlösung unter Spiegelbildung; b) reducirbar zum Alkohol, s. S. 411; c) addirbar zu Natriumbisulfit; d) addirbar zu Blausäure (s. Mandelsäure); e) condensirbar mit anderen Aldehyden (auch Säuren und Ketonen) der Fettreihe, z. B. zu Zimmtsäure (s. d.; B. **14**, 2460; **15**, 2856), mit Dimethylanilin, Phenolen etc. zu Triphenylmethanderivaten (s. d.); f) mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin verbindbar (empfindliche Reaction, B. **17**, 574).

Mit Ammoniak hingegen entsteht kein Aldehydammoniak, sondern Hydrobenzamid (s. u.).

Ferner aber ist sein Verhalten ganz das eines *Benzolderivates*, indem er (indirect) durch Halogen substituirbar, (direct) nitrirbar, amidirbar, sulfurirbar etc. ist.

Analog wie bei Toluol tritt Chlor in der Siedehitze in die Seitenkette unter Bildung von Benzoylchlorid, $C_6H_5—COCl$ (S. 427).

Unter den *Derivaten* verdienen Erwähnung:

α-Benzaldoxim, *Benzantialdoxim*, $C_6H_5—CH:N.OH$. Aus Benzaldehyd und Hydroxylamin; Sm.-P. 35°. Lässt sich durch Salzsäure in das isomere **β-Benzaldoxim**, *Benzsynaldoxim*, Sm.-P. 125°, überführen, das im Gegensatz zum Ausgangsproduct leicht durch Essigsäureanhydrid in Benzonitril übergeht und beim Ueberhitzen wieder die α-Verbindung liefert. Beide Oxime sind structuridentisch, aber stereoisomer (Stickstoffisomerie). Vgl. S. 154; ferner *Hantzsch*, B. **24**, 15, 3481.

Benzalazin, $C_6H_5.CH=N—N=CH.C_6H_5$, aus 2 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Hydrazin(sulfat); gelbe Prismen, Sm.-P. 93°. Seine Bildung dient als Reaction auf Hydrazin (*Curtius, Jay*, J. p. Ch. **39**, 44).

Benzaldehyd-phenylhydrazon, $C_6H_5—CH:(N_2HC_6H_5)$, bildet farblose Krystalle vom Sm.-P. 152°.

Hydrobenzamid, $C_{21}H_{18}N_2$, gleich $N_2[:CH.C_6H_5]_3$, aus Benzaldehyd und Ammoniak, bildet rhombische Krystalle vom Sm.-P. 110°.

Auch ein **Dihydrobenzaldehyd**, $C_6H_5(H_2)—CHO$, ist dargestellt worden, und zwar durch Aufspaltung des *Anhydroecgonins* (s. d. u. B. **23**, 2870); er geht durch gelinde Oxydation in eine Dihydrobenzoësäure über (B. **26**, 454).

Nitrobenzaldehyde, $C_6H_4(NO_2)CHO$. Durch Nitriren des B. entsteht hauptsächlich m-, daneben weniger (20 Proc.) o-Nitroaldehyd. Letzterer ist am besten darstellbar durch Oxydation von o-Nitrozimmtsäure (s. d.) mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Benzol (B. **17**, 121). Lange, farblose Nadeln. Sm.-P. 46°. Verdient besonderes Interesse wegen seiner Ueberführbarkeit in Indigo durch Aceton und Natronlauge (B. **15**, 2856), und seiner Reducirbarkeit zum **o-Amidobenzaldehyd**, $C_6H_4(NH_2)CHO$ (silberglänzende Blättchen, Sm.-P. 40°), welcher zu synthetischen Reactionen Verwendung gefunden hat (siehe Chinolin und B. **16**, 1833). **m-Amidobenzaldehyd**, aus m-Nitrobenz-

aldehyd und zumal dessen Bisulfitverbindung durch Reduction darstellbar, dient zur Gewinnung von Triphenylmethanfarbstoffen.

Homologe Aldehyde sind die drei **Toluylaldehyde**, $C_6H_4(CH_3)$-CHO, ferner **Cuminaldehyd**, *Cuminol*, *Isopropylbenzaldehyd*, $C_6H_4(C_3H_7)$-CHO (im Römisch-Kümmelöl).

Gleichzeitig Aldehyd und mehrwerthiger Alkohol ist **Phenyltetrose**, $C_6H_5(CHOH)_3CHO$, welche einen aromatischen Zucker repräsentirt und synthetisch erhalten wurde (B. 25, 2559).

Ein *zweiwerthiger* Aldehyd ist z. B. **Terephtalaldehyd**, $C_6H_4(CHO)_2(1:4)$.

Zimmtaldehyd, $C_6H_5—CH=CH—CHO$, ist der Hauptbestandtheil des Zimmtöls (Persea Cinnamomum) und lässt sich daraus vermittelst seiner Natriumbisulfitverbindung isoliren. Aromatisch riechendes, mit Wasserdämpfen leicht destillirendes Oel. S.-P. 246°.

C. Aromatische Ketone.

Das **Acetophenon**, $C_6H_5—CO—CH_3$, ist der einfachste Repräsentant der (gemischten) aromatischen Ketone. Es entsteht nach normaler Ketonbereitungsmethode, durch Destillation von essigsaurem mit benzoësaurem Kalk, wie auch aus Benzol durch Acetylchlorid und Aluminiumchlorid. Farblose, leicht (bei + 20°) schmelzende, unzersetzt (bei 200°) siedende, in Wasser wenig lösliche Blätter. Es vereinigt in sich die Eigenschaften eines Fettreihe-ketons und eines Benzolderivates. Durch Oxydation liefert es $C_6H_5—CO_2H$ und Kohlensäure (unter anderen Bedingungen Benzoylameisensäure); durch Halogen (in der Hitze) wird es in der Seitenkette substituirt, z. B. zu „**Phenacylbromid**“, $C_6H_5—CO—CH_2Br$, durch Salpetersäure nitrirt etc. Es wird als Schlafmittel verwendet („*Hypnon*“).

Acetophenon und einzelne Homologe desselben entstehen aus Kohlenwasserstoffen mit längerer Seitenkette nach der *Etard*'schen Reaction (s. S. 412; ferner B. 23, 1070; 24, 1356).

Das eigentliche Keton der Benzoësäure, $C_6H_5—CO—C_6H_5$, Benzophenon, ist in der Diphenylmethangruppe zu besprechen.

Auch aromatische *Polyketone* (s. S. 230) sind dargestellt, z. B.

Benzoylaceton, $C_6H_5—CO—CH_2—CO—CH_3$, und

Acetophenonaceton, $C_6H_5—CO—CH_2—CH_2—CO—CH_3$.

D. Oxyalkohole und -aldehyde; Ketonalkohole etc.

Uebersicht

$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH_2.OH\end{matrix}$ o m p Saligenin Oxybenzylalkohol	$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CHO\end{matrix}$ o m p Salicylaldehyd Oxybenzaldeh.
$C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\CH_2.OH\end{matrix}$ p Anisalkohol	$C_6H_4<\begin{matrix}OCH_3\\CHO\end{matrix}$ Anisaldehyd
	$C_6H_3<\begin{matrix}OH\ (4)\\OH\ (3)\\CHO\ (1)\end{matrix}$ Protocatechualdehyd
$C_6H_3<\begin{matrix}OH\ (4)\\OCH_3\ (3)\\CH_2.OH\ (1)\end{matrix}$ Vanillinalkohol	$C_6H_3<\begin{matrix}OH\ (4)\\OCH_3\ (3)\\CHO\ (1)\end{matrix}$ Vanillin

etc.

Es sind zahlreiche Verbindungen bekannt, welche die Eigenschaften eines Phenols und eines Alkohols oder Aldehyds etc. in sich vereinigen. Dieselben leiten sich von den einfachen Alkoholen etc. durch Eintritt von Hydroxyl in den Benzolkern ab.

Verschiedene dieser Verbindungen kommen in der Natur vor; Saligenin ist ein Bestandtheil des Salicins (s. Glucoside), Salicylaldehyd findet sich in Spiraeaarten, das Vanillin in den Vanilleschoten (etwa 2 Proc.). Anisaldehyd entsteht durch Oxydation des Anisöls.

Synthetisch entstehen Oxyaldehyde durch Einwirkung von Chloroform auf die alkalische Lösung von Phenol (1,2- u. 1,4-Oxybenzaldehyd), Dioxybenzol, Monomethyldioxybenzol etc.; z. B. Protocatechualdehyd aus Brenzcatechin, Vanillin aus Guajacol (S. 401). Siehe S. 421, 4 f. Ebenso führt Einwirkung von Formaldehyd auf alkalische Phenollösung zu Oxyalkoholen (J. pr. Ch. 50, 223).

Das **Vanillin** (schöne Nadeln) lässt sich aus dem Coniferin, $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$ (im Cambialsaft der Coniferen), gewinnen (*Tiemann* und *Haarmann*) und wird durch Oxydation von Isoeugenol technisch dargestellt. Durch Salzsäure bei 200° wird das CH_3 unter Bildung von Protocatechualdehyd abgespalten.

Findet sich auch z. B. im Spargel, im Rübenrohzucker und in Asa foetida, entsteht durch Oxydation von Olivenbaumharz etc.

Ein *Ketonalkohol* ist das **Benzoylcarbinol**, $C_6H_5—CO—CH_2.OH$, das aus $C_6H_5—CO—CH_2Br$ (s. S. 414) dargestellt werden kann und in glänzenden Blättern krystallisirt. Es ist dem Acetonalkohol ähnlich, aber beständiger, und hat wie dieser stark reducirende Eigenschaften.

Ihm entspricht als Ketonaldehyd das

Phenylglyoxal, $C_6H_5—CO—CHO$, bezüglich dessen auf den analogen Brenztraubenaldehyd verwiesen sei. Vgl. B. **22**, 2556.

XXV. Aromatische Säuren.

Die aromatischen Säuren sind den *Fettsäuren in den meisten Punkten völlig analog.* Sie vermögen *als Säuren* ganz dieselben Arten von Abkömmlingen wie letztere, also Salze, Ester, Chloride, Anhydride, Amide etc., zu bilden, z. B.:

$C_6H_5.CO_2H$, Benzoësäure;
$C_6H_5.CO_2(C_2H_5)$, Benzoësäureäthylester; $(C_6H_5.CO)_2O$, Benzoës.-anhydrid;
$C_6H_5.CO.Cl$, Benzoylchlorid; $C_6H_5.CO.NH_2$, Benzamid etc.

Nur sind sie gleichzeitig Benzolderivate, und können als solche auch die meisten Umwandlungen erleiden, deren das Benzol selbst fähig ist. Es sind also von ihnen Halogen-Substitutionsproducte, Nitro-, Amidoverbindungen, Sulfosäuren etc. darstellbar; die Amidosäuren sind diazotirbar etc.; durch Eintritt von Sauerstoff in den Benzolkern (s. f. S.) entstehen Phenolsäuren (Verbindungen, die zugleich Phenol- und Säurecharakter besitzen), Chinonsäuren (zugleich Chinone und Säuren) etc.

Auch Alkoholsäuren, Ketonsäuren etc. existiren in der aromatischen Reihe ebensowohl wie in der Fettreihe.

So leiten sich z. B. von der Benzoësäure ab:

$C_6H_4Cl.CO_2H$, Chlorbenzoësäuren;
$C_6H_4(NO_2).CO_2H$, Nitrobenzoësäuren;
$C_6H_4(NH_2).CO_2H$, Amidobenzoësäuren;
$C_6H_4(SO_3H).CO_2H$, Sulfobenzoësäuren,
$C_6H_4(OH).CO_2H$, Oxybenzoësäuren;
$C_6H_5.CH(OH).CO_2H$, Mandelsäure etc.

Auch ihre Bildungsweisen (s. S. 419 ff.) sind denjenigen der Fettsäuren zum Theil ganz analog.

Die homologen Säuren zeigen unter einander nicht jene stufenweisen Aenderungen der physikalischen Eigenschaften wie die homologen Fettsäuren.

Constitution. Den aromatischen Säuren entsprechen wieder *Nitrile*, z. B. der Benzoësäure das Benzonitril, $C_6H_5.CN$, die auch als Cyanderivate der Kohlenwasserstoffe (Cyanbenzol) aufgefasst werden können und durch Verseifung in die Säuren übergehen. Die Constitution der letzteren ist demnach derjenigen der Fettsäuren vollkommen analog: auch sie sind durch die Anwesenheit von *Carboxyl*, CO.OH, charakterisirt. Es giebt einbasische, zwei- etc. bis sechsbasische aromatische Säuren, entsprechend der Anzahl der vorhandenen gegen Metalle leicht ersetzbaren Wasserstoffatome und folglich Carboxylgruppen:

$C_6H_4(CO_2H)_2$	$C_6H_3(CO_2H)_3$	$C_6(CO_2H)_6$.
Phtalsäuren	Benzoltricarbonsäuren	Mellithsäure

Auch ungesättigte aromatische Säuren existiren. Sie unterscheiden sich von den gesättigten Säuren genau so, wie die wasserstoffärmeren von den gesättigten Säuren der Fettreihe, mithin wesentlich nur dadurch, dass sie als ungesättigte Verbindungen sehr additionsfähig sind (H_2, Cl_2, HCl etc.) und dabei in die gesättigten Säuren resp. deren Substitutionsproducte übergehen. Bei den meisten derartigen Additionen bleibt der Benzolkern unverändert (s. hierzu S. 328, 3.).

Ihre Constitution ist daher eine ganz analoge, wie jene der Säuren der Acryl- oder Propiolsäurereihe; sie enthalten eine Seitenkette mit doppelten oder dreifachen Kohlenstoffbindungen; z. B.:

$C_6H_5—CH=CH—CO_2H$	$C_6H_5—C\equiv C—CO_2H$.
Zimmtsäure	Phenylpropiolsäure

Ausser den bisher besprochenen eigentlichen aromatischen Säuren sind *Säuren* bekannt, *welche sich von einem vollständig oder von einem theilweise reducirten Benzol ableiten.* Die Körper der ersten Reihe, z. B. die Hexahydrobenzoësäuren, gleichen in ihrem Verhalten durchaus den gesättigten, die der letzteren Reihe, z. B. die Di- und Tetrahydrobenzoësäuren, aber den ungesättigten Fettsäuren (vgl. S. 326). Einige dieser Hydrobenzoësäuren wurden synthetisch aus Verbindungen der Fettreihe dargestellt, die meisten aber durch directe Reduction der Benzolcarbonsäuren; umgekehrt gehen sie durch Dehydrogenisation wieder in Benzolcarbonsäuren über (vgl. A. 280, 88).

Die aromatischen Oxysäuren, welche Phenol- und Säurecharakter gleichzeitig besitzen (z. B. Oxybenzoësäuren), enthalten offenbar ausser Carboxyl noch Phenolhydroxyl (d. h. Hydroxyl, an den Benzolkern direct gebunden); sie vermögen sowohl als Säuren wie als Phenole Salze zu bilden, entsprechen aber sonst in vielen Punkten den Alkoholsäuren der Fettreihe.

Die wirklichen aromatischen Alkoholsäuren, welche den letzteren völlig correspondiren (s. z. B. Mandelsäure), enthalten offenbar ihr alkoholisches Hydroxyl nicht im Benzolkern, sondern in der Seitenkette, wie auch die aromatischen Alkohole.

Nomenclatur. Am rationellsten ist die Bezeichnung der aromatischen Säuren als Carbonsäuren der bezüglichen Stammkohlenwasserstoffe etc.; z. B. Phtalsäure = Benzoldicarbonsäure („*o. N.*“ vgl. S. 27: Benzendimethyldisäure). Manche Namen, z. B. Xylylsäure (siehe Tab. S. 424), sind abgeleitet vom Namen des Kohlenwasserstoffs, in den Carboxyl eingetreten ist; andere Namen z. B. Mesitylensäure (s. Tab.), geben den Kohlenwasserstoff an, durch dessen Oxydation die Säure entstanden ist. Ein wichtiges Nomenclaturprincip beruht auf dem Umstande, dass man *fast von jeder* wichtigeren *Fettsäure durch Austausch von H gegen* C_6H_5 *aromatische Säuren ableiten kann*, z. B.:

$CH_3–CO_2H$, Essigsäure; $C_6H_5–CH_2–CO_2H$, Phenylessigsäure,

so dass also zu den Säuren der Essigsäurereihe, der Glycolsäurereihe, der Bernsteinsäure-, Aepfelsäure- und Weinsäurereihe etc. analoge phenylirte Säuren existiren. So kann man z. B. die Atropasäure, $C_6H_5–C\lessdot^{CH_2}_{CO_2H}$, als α-Phenylacrylsäure bezeichnen u. s. f.

Eigenschaften. Die aromatischen Säuren sind meist feste, krystallisirte Substanzen, in Wasser meist schwer löslich und dann aus den Lösungen der Salze durch Säuren fällbar, in Alkohol und Aether häufig leicht löslich. Die einfacheren unter ihnen sind unzersetzt sublimirbar oder destillirbar; complicirtere, zumal Phenol- und Polycarbonsäuren, spalten beim Erhitzen Kohlensäure ab, z. B. die Salicylsäure, $C_6H_4(OH).CO_2H$. Bei den unzersetzt flüchtigen Säuren wird die Kohlensäureabspaltung z. B. durch Erhitzen mit Natronkalk bewirkt. Bei mehrbasischen Säuren können die Carboxyle successive abgespalten werden:

$$C_6H_4(CO_2H)_2 = C_6H_5(CO_2H) + CO_2 = C_6H_6 + 2CO_2.$$

Vorkommen. Aromatische Säuren finden sich vielfach in der Natur, z. B. in Harzen und Balsamen, und in Form stickstoffhaltiger Derivate (Hippursäure) im thierischen Organismus.

Bildungsweisen der aromatischen Säuren.

A. Der gesättigten Säuren.

1. Durch *Oxydation* der entsprechenden primären Alkohole oder Aldehyde; z. B. Benzoësäure aus Benzylalkohol (S. 411).

2. Durch *Oxydation* von Benzol-Homologen und allen denjenigen Verbindungen, welche sich von diesen durch in der Seitenkette eingetretene Substitutionen ableiten, ferner von allen Derivaten jener Verbindungen, welche noch an Stelle von Benzolwasserstoff Halogen, Nitro-, Sulfo- etc. -gruppen, Hydroxyl oder Carboxyl enthalten:

$C_6H_5(CH_3)$	giebt	$C_6H_5(CO_2H)$,
$C_6H_4(CH_3)_2$ $C_6H_4(CH_3)(C_3H_7)$	geben	$C_6H_4(CO_2H)_2$,
$C_6H_3(CH_3)_2(C_2H_5)$	giebt	$C_6H_3(CO_2H)_3$,
$C_6H_5CH_2(NH_2)$	„	$C_6H_5(CO_2H)$,
$C_6H_4Cl(CH_3)$	„	$C_6H_4Cl(CO_2H)$,
$C_6H_4(NO_2)(C_2H_5)$	„	$C_6H_4(NO_2)(CO_2H)$,
$C_6H_3(OH)_2(CH_3)$	„	$C_6H_3(OH)_2(CO_2H)$,
$C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$	„	$C_6H_4(CO_2H)_2$,
$C_6H_5—CH=CH—CO_2H$	„	$C_6H_5(CO_2H)$.

Sind mehrere Seitenketten vorhanden, so werden dieselben durch Chromsäure meist direct alle in Carboxyl verwandelt, während man durch verdünnte Salpetersäure den Uebergang stufenweise bewerkstelligen kann; so oxydirt sie z. B. die

$C_6H_4(CH_3)_2$ erst zu $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$, dann zu $C_6H_4(CO_2H)_2$.
Xylole Toluylsäuren Phtalsäuren

Jedoch verhalten sich die drei Classen isomerer Benzolderivate mit zwei Seitenketten verschieden. Am leichtesten werden die Para-, dann die Meta-Verbindungen durch Chromsäure-Mischung zu Säuren oxydirt, die Ortho-Verbindungen aber werden dadurch leicht zu energisch (s. S. 342) angegriffen („verbrannt"). In solchen Fällen kann man durch Salpetersäure oder Permanganat in normaler Weise oxydiren. Durch Eintritt einer negativen Gruppe (auch OH) wird die Oxydirbarkeit eines dazu in o-Stellung befindlichen Alkyls durch Chromsäure verhindert (siehe hierzu S. 401).

3. Durch *Verseifung der zugehörigen Nitrile* (S. 417):

$$C_6H_5.CN + 2H_2O = C_6H_5.CO_2H + NH_3.$$

Diese **Nitrile**, welche wie jene der Fettreihe aus den Ammoniaksalzen der Säuren dargestellt werden können, **entstehen synthetisch**:

a) Durch Destillation der Kalisalze der Sulfosäuren mit *Cyankalium* [oder gelbem Blutlaugensalz; ähnlich wie

die Nitrile der Fettsäuren aus den alkylschwefelsauren Salzen (s. S. 117) entstehen] (*Merz*):

$$C_6H_5.SO_3K + KCN = C_6H_5.CN + SO_3K_2.$$

Nitrile sind in der Regel nicht aus Chlorbenzolen etc. durch Cyankalium darstellbar (s. S. 349).

Leichter wird das Halogen bei gleichzeitiger Gegenwart von Sulfogruppen, oder die Nitrogruppe in den Bromnitrobenzolen (B. 8, 1418) gegen Cyan ausgetauscht.

Das Benzylchlorid, $C_6H_5—CH_2Cl$, und alle in der Seitenkette substituirten Halogenkohlenwasserstoffe zeigen hingegen die normale leichte Austauschbarkeit des Halogens gegen Cyan:

$C_6H_5–CH_2Cl + KCN = KCl + C_6H_5–CH_2.CN$ (Benzylcyanid).

b) Aus den *Senfölen* durch Erhitzen mit Kupfer oder Zinkstaub (*Weith*):

$$C_6H_5.NCS + 2\,Cu = C_6H_5CN + Cu_2S.$$

c) Aus den (isomeren) *Isonitrilen* bei höherer Temperatur durch Umlagerung: ($C_6H_5.NC = C_6H_5.CN$).

d) Aus den primären *Aminen*, indem man sie diazotirt und die Diazogruppe nach der „*Sandmeyer*'schen Reaction" gegen Cyan ersetzt (s. S. 377); oder indem man sie zunächst in Senföle oder Isonitrile überführt und diese nach b) bezw. c) behandelt.

e) Aus den Aldehyden durch Darstellung ihrer Oxime (s. d.) und Wasserabspaltung aus diesen (mittelst Acetylchlorid):

Benzaldoxim: $C_6H_5.CH{=}N.OH = C_6H_5.CN + H_2O.$

4. Synthesen durch Einwirkung von *Kohlensäure* oder *Derivaten* derselben:

a) Durch Einwirkung von Kohlensäure auf *Monobrombenzol* etc. bei Gegenwart von Natrium entsteht Benzoësäure etc. (*Kekulé*):

$$C_6H_5Br + CO_2 + 2\,Na = C_6H_5.CO_2Na + NaBr.$$

b) Durch Einwirkung von Phosgen, $COCl_2$, oder auch Kohlensäure, auf *Benzol* oder seine Homologen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (*Friedel, Crafts*):

$$C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5.COCl + HCl.$$

Hierbei entstehen zunächst Säurechloride, welche mit Wasser zu zersetzen sind. Sie können bei weiterer Einwirkung auf Benzol Ketone bilden (siehe Benzophenon).

Besonders leicht wirkt Phosgen auf *tertiäre Amine*:

$$C_6H_5.N(CH_3)_2 + COCl_2 = C_6H_4.[N(CH_3)_2]COCl + HCl.$$

c) Durch Einwirkung von Carbamidchlorid, $CO(NH_2)Cl$, auf Benzol (auch Phenol), bei Gegenwart von Aluminiumchlorid entstehen *Säureamide*, welche leicht in die Säuren durch Verseifung überführbar sind (*Gattermann*, A. 244, 29):

$$\underset{\text{Carbamidchlorid}}{C_6H_6 + Cl.CO.NH_2} = \underset{\text{Benzamid}}{C_6H_5.CO.NH_2} + HCl.$$

d) Durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von *bromirten Benzolen* und Chlorkohlensäureester (S. 278) (*Wurtz*).

$$C_6H_5Br + Cl.CO_2(C_2H_5) + 2\,Na = C_6H_5.CO_2(C_2H_5) + NaBr + NaCl;$$

es entstehen zunächst die Ester der Säuren (leicht zu verseifen).

e) Durch Einwirkung von Kohlensäure auf erhitztes *Phenolnatrium* entstehen Phenolsäuren (*Kolbe*; s. S. 432):

$$C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_4(OH).CO_2Na.$$

Bei mehrwerthigen Phenolen (z. B. Resorcin) genügt oft schon Erhitzen mit Kaliumbicarbonatlösung (B. 13, 930).

Analog wirkt Chlorkohlensäureester.

f) Durch Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf *Phenole* in alkalischer Lösung entstehen p-Oxysäuren (B. 10, 2185):

$$C_6H_5ONa + CCl_4 = C_6H_4(OH).CCl_3 + NaCl;$$
$$C_6H_4(OH).CCl_3 + 4\,NaOH = C_6H_4(OH).CO_2.Na + 3\,NaCl + 2\,H_2O.$$

Analog entstehen bei Verwendung von Chloroform die Aldehyde dieser Oxysäuren (o- und p-):

$$C_6H_5.OH + CHCl_3 + 3\,NaOH = C_6H_4(OH)CHO + 3\,NaCl + 2\,H_2O.$$

Methylenchlorid und Formaldehyd zeigen ein ähnliches Verhalten unter Bildung aromatischer Oxy-Alkohole.

g) Durch Erhitzen der *Sulfosäure*-Salze mit ameisensaurem Natron (*V. Meyer*):

$$C_6H_5.SO_3K + HCO_2K = C_6H_5.CO_2K + HSO_3K.$$

5. *Acetessigester-, Malonestersynthesen* etc.

a) Bildung von Phloroglucintricarbonsäureester aus Natriummalonsäureester s. S. 338.

b) Bildung von Hydrochinondicarbonsäureester etc. aus Bernsteinsäureäthylester oder Bromacetessigester s. S. 337.

c) Einwirkung von Acetessigester auf Phenole s. S. 423.

d) Auf in der Seitenkette substituirte Halogenderivate, z. B. Benzylchlorid, reagirt Acetessigester *genau wie in der Fettreihe*, unter Bildung von complicirteren Ketonsäuren,

welche wieder entweder „Säurespaltung“ oder „Ketonspaltung“ (S. 236 u. 237) erleiden können, z. B.:

$$C_6H_5—CH_2Cl + CH_3—CO—CHNa—CO_2R = CH_3—CO—CH(C_7H_7)—CO_2R + NaCl;$$

Benzylacetessigester

$$CH_3—CO—CH(C_7H_7)—CO_2R + H_2O = C_6H_5—CH_2—CH_2—CO_2R + CH_3.CO_2H.$$

Phenylpropionsäureester

6. Alkoholsäuren und Ketonsäuren entstehen nach genau denselben Methoden, wie in der Fettreihe (S. 215), z. B. die Mandelsäure aus Bittermandelöl durch Addition von Cyanwasserstoff:

$$C_6H_5—CHO + HCN = C_6H_5—CH(OH)—CN$$

und Verseifung des entstandenen Nitrils; oder aus α-Chlorphenylessigsäure (B. **14**, 239, 1965):

$$C_6H_5—CHCl—CO_2H + KOH = C_6H_5—CH(OH)—CO_2H + KCl.$$

7. Durch Fäulniss von Eiweiss entstehen Hydroparacumarsäure, Hydrozimmtsäure, p-Oxyphenylessigsäure u. a. S.

B. **Bildungsweisen der ungesättigten aromatischen Säuren.**

1. Aus den *Monohalogensubstitutionsproducten* der gesättigten Säuren in normaler Weise (S. 174); desgleichen aus correspondirenden *Nitrilen*, primären *Alkoholen* etc. wie die gesättigten Verbindungen.

2. Nach der sogenannten *Perkin'schen Reaction* durch Einwirkung von aromatischen Aldehyden auf Fettsäuren.

Durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid entsteht z. B. Zimmtsäure:

$$C_6H_5.CHO + CH_3.CO_2Na = C_6H_5—CH=CH—CO_2Na + H_2O.$$

Das Essigsäureanhydrid wirkt wasserentziehend, ohne an der Reaction sonst Theil zu nehmen (s. Ann. **216**, 101).

Intermediär entstehen durch eine der „Aldolcondensation“ (S. 142) ähnliche Reaction Oxysäuren, z. B. hier:

$C_6H_5—CH(OH)—CH_2—CO_2H$, β-Phenylhydracrylsäure.

Diese Reaction tritt auch mit den Oxyaldehyden und den Homologen der Essigsäure, ferner mit zweibasischen Säuren ein.

Nach ähnlicher Reaction wird Zimmtsäure durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Essigester dargestellt (B. **23**, 976).

3. Analog entsteht Zimmtsäure durch Einwirkung von Benzalchlorid auf Natriumacetat (*Caro*):

$$C_6H_5—CHCl_2 + CH_3—CO_2H = C_6H_5—CH=CH—CO_2H + 2HCl.$$

4. Durch Einwirkung von *Acetessigester* auf *Phenole* bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure entstehen ungesättigte Phenolsäuren (resp. deren Anhydride; B. **16**, 2119; B. **17**, 2191), z. B.:

$$C_6H_5(OH) + \begin{matrix}(OH)C(CH_3)=CH\\ HO-CO\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}C(CH_3)=CH\\ O\quad -CO\end{matrix} + 2H_2O.$$

Acetessigsäure (Pseudoform) Methylcumarin

4a. In analoger Weise wirkt *Aepfelsäure* auf *Phenole* bei Gegenwart von Schwefelsäure ein, wobei erstere wahrscheinlich als Halbaldehyd der Malonsäure, $CHO-CH_2-CO_2H$ (= Aepfelsäure $-CO_2H_2$, s. S. 231), in Reaction tritt (*v. Pechmann*, B. **17**, 929):

$$C_6H_5.OH + \begin{matrix}O:CH-CH_2\\ HO.CO\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}CH=CH\\ O\quad -CO\end{matrix} + 2H_2O.$$

Malonaldehydsäure Cumarin

A. Einbasische aromatische Säuren.

(Uebersichtstabelle s. f. S.)

Constitution und **Isomerien.** Die Isomeriefälle bei den aromatischen Säuren sind leicht abzuleiten. *Ein Isomeres der Benzoësäure* ist *weder bekannt noch möglich.* Vom Toluol hingegen können Carbonsäuren $C_8H_8O_2$ sich ableiten durch Eintritt von Carboxyl entweder in den Benzolkern oder in die Seitenkette:

$C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$ (3) Toluylsäuren — $C_6H_5.CH_2.CO_2H$ Phenylessigsäure.

Das Verhalten bei der Oxydation giebt über die Constitution dieser Säuren leicht Aufschluss; die ersteren gehen dabei in Phtalsäuren, die letzteren in Benzoësäure über.

Von Säuren $C_9H_{10}O_2$ sind schon sehr viele Isomere bekannt (siehe Tabelle a. f. S.). Die Hydrozimmtsäure und Hydratropasäure sind Phenylpropionsäuren, erstere β-, letztere α-, entsprechend den beiden Milchsäuren; hier *wiederholen* sich also die *Isomerieverhältnisse* der *Fettsäuren.* Die Alphaxylylsäuren, $C_6H_4\begin{matrix}CH_3\\ CH_2-CO_2H\end{matrix}$, und Aethylbenzoësäuren, $C_6H_4\begin{matrix}C_2H_5\\ CO_2H\end{matrix}$, stehen in ähnlicher Beziehung zu einander wie Acetessigsäure, $CH_3-CO-CH_2-CO_2H$, und Propionylameisensäure, $C_2H_5-CO-CO_2H$; sie werden alle zu Phtalsäuren oxydirt. Die Mesitylensäure endlich und ihre Isomeren sind Dimethylbenzoësäuren und oxydirbar zu Benzoltricarbonsäuren.

Ueber

über die einbasischen

	1. Einwerthige gesättigte Säuren		Sm.-P.
C_7	Benzoësäure	$C_6H_5—CO_2H$	121
$C_8H_8O_2$	Phenylessigsäure	$C_6H_5—CH_2—CO_2H$	76
$C_8H_8O_2$	o-, m-, p-Toluylsäure	$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}$ (o-, m-, p-)	102 110 180
$C_9H_{10}O_2$	Hydrozimmtsäure	$C_6H_5—CH_2—CH_2—CO_2H$	49
$C_9H_{10}O_2$	Hydratropasäure	$C_6H_5—CH<\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}$	Oel
$C_9H_{10}O_2$	Alphaxylylsäuren	$C_6H_4<\begin{matrix}CH_3\\CH_2—CO_2H\end{matrix}$ (o-, m-, p-)	89 61 91
$C_9H_{10}O_2$	Aethylbenzoësäure	$C_6H_4<\begin{matrix}C_2H_5\\CO_2H\end{matrix}$ (o-, p-)	68 112
$C_9H_{10}O_2$	Mesitylensäure . . . (1, 3, 5)	$C_6H_3<\begin{matrix}(CH_3)_2\\CO_2H\end{matrix}$ [1]	166
$C_9H_{10}O_2$	Xylylsäure . . . . . (1, 2, 4)		126
$C_9H_{10}O_2$	Paraxylylsäure . . . (1, 3, 4)		163
C_{10}	Cuminsäure . . . . (1, 4, iso-)	$C_6H_4<\begin{matrix}C_3H_7\\CO_2H\end{matrix}$	116
	etc.		

	2. Einwerthige ungesättigte Säuren		
$C_9H_8O_2$	Zimmtsäure	$C_6H_5—CH=CH—CO_2H$	133
$C_9H_8O_2$	Atropasäure	$C_6H_5—C<\begin{matrix}CH_2\\CO_2H\end{matrix}$	106
C_9	Phenylpropiolsäure	$C_6H_5—C\equiv C—CO_2H$	136

	6. Ungesättigte Phenolsäuren		
$C_9H_8O_3$	Cumarsäure (o-, p-)	$C_6H_4<\begin{matrix}OH\\CH=CH—CO_2H\end{matrix}$ (o-, p-)	208 206
	etc.		

[1] 1, 3, 5 etc., CO_2H in 1.

sicht
aromatischen Säuren

	3. Zweiwertige gesättigte Phenolsäuren		Sm.-P.
$C_7H_6O_3$	Salicylsäure (1, 2)	$C_6H_4<^{OH}_{CO_2H}$	155
	m-, p-Oxybenzoësäure	o- / m- / p-	200 / 210
	[Anissäure (1, 4)	$C_6H_4(O.CH_3).CO_2H$]	184
C_8	Oxytoluylsäuren	$C_6H_3(CH_3)<^{OH}_{CO_2H}$	—
	etc.		
C_9	Hydroparacumarsäure (1, 4) .	$C_6H_4<^{OH}_{CH_2-CH_2-CO_2H}$	128
	(Tyrosin (1, 4)	$C_6H_4<^{OH}_{CH_2-CH<^{NH_2}_{CO_2H}})$	—
	etc.		
	4. Zweiwertige ges. Alkohol- und Ketonsäuren		
C_8	Mandelsäure	$C_6H_5-CH(OH)-CO_2H$	118
C_9	Tropasäure	$C_6H_5-CH<^{CH_2.OH}_{CO_2H}$	117
C_8	Benzoylameisensäure	$C_6H_5-CO-CO_2H$	65
C_9	Benzoylessigsäure	$C_6H_5-CO-CH_2-CO_2H$	103
	5. Drei- und mehrwertige Phenolsäuren		
C_7	Protocatechusäure (1 : 3 : 4) . .	$C_6H_3(OH)_2(CO_2H)$	199
	[Vanillinsäure	$C_6H_3(OH)(O.CH_3)(CO_2H)$]	207
C_8	Orsellinsäure	$C_6H_2(CH_3)(OH)_2(CO_2H)$	176
C_7	Gallussäure	$C_6H_2(OH)_3(CO_2H)$	222
	[Tannin	$C_{14}H_{10}O_9$]	—
	Chinasäure	$C_6H.(H_6)(OH)_4(CO_2H)$	162
	etc.		

Wie leicht abzuleiten, sind isomer mit der Cuminsäure, $C_{10}H_{12}O_2$ (p-Isopropylbenzoësäure), zunächst p-Normalpropylbenzoësäure und die entsprechenden o- und m-Verbindungen, dann Aethylmethylbenzoësäuren, Trimethylbenzoësäuren, Phenylbuttersäuren (so viele, als Oxybuttersäuren existiren, s. S. 216) u. s. f.

Unter den ungesättigten Säuren sind isomer z. B. Zimmtsäure und Atropasäure (analog β- und α-Chloracrylsäure, vgl. a. S. 179).

Weiter sind isomer die Oxytoluylsäuren, $C_6H_3(CH_3)(OH)(CO_2H)$, mit der Mandelsäure, $C_6H_5—CH(OH)—CO_2H$, von denen die ersteren oxydirbar sind zu $C_6H_3(OH)(CO_2H)_2$ (Oxyphtalsäuren, s. S. 443), letztere hingegen Benzoësäure giebt; ferner die Hydrocumarsäuren, $C_9H_{10}O_3$, mit der Tropasäure. Erstere gehen durch Oxydation in Oxybenzoësäuren, letztere in Benzoësäure über.

Je nachdem das Carboxyl direct an den Kern oder an eine Seitenkette gebunden ist, zeigen sich Verschiedenheiten z. B. in Bezug auf die Reducirbarkeit; die Amide der betr. Säuren gehen im ersteren Falle durch Reduction in die zugehörigen Alkohole über, nicht aber im letzteren (ebensowenig wie in der Fettreihe); B. 24, 173.

1. Einwerthige gesättigte Säuren.

Benzoësäure, $C_6H_5.CO_2H$. Entdeckt 1608 im Benzoëharz; dargestellt aus Harn 1785 von *Scheele*. Die Zusammensetzung wurde 1832 von *Liebig* und *Wöhler* ermittelt (classische Untersuchung). Findet sich in der Natur im Benzoëharz, aus welchem sie durch Sublimation gewonnen werden kann („Acidum benzoicum ex resina"). Ferner im Drachenblutharz, Perubalsam, Tolubalsam, im Castoreum, in den Preisselbeeren. In Verbindung mit Glycocoll ist sie als Hippursäure (S. 428) im Pferdeharn enthalten, und resultirt aus dieser beim Kochen mit Salzsäure („acidum benzoicum ex urina"). Wird technisch („ac. benz. e toluole") gewonnen durch Oxydation von Toluol, und als Nebenproduct bei der Darstellung des Bittermandelöls aus Benzylchlorid oder Benzalchlorid; entsteht auch durch Erhitzen von Benzotrichlorid mit Wasser auf höhere Temperatur:

$$C_6H_5.CCl_3 + 2H_2O = C_6H_5.CO_2H + 3HCl.$$

Weisse, glänzende Blättchen oder flache Nadeln. Sm.-P. 121°, S.-P. 250°. Leicht sublimirbar und mit Wasserdämpfen flüchtig. Die Dämpfe haben einen eigenthümlichen, zum Niessen und Husten reizenden Geruch. In heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich. Beim Erhitzen mit Kalk entstehen Benzol und Kohlensäure. Verwendung in der Medicin und Anilinblaufabrikation. Bildet schön krystallisirende Salze, z. B. Kaliumbenzoat,

$C_6H_5 . CO_2K + {}^1/_2 H_2O$, und Calciumbenzoat, $(C_6H_5 . CO_2)_2Ca + 3H_2O$ (glänzende Prismen oder Nadeln).

Vom theilweise oder vollständig hydrirten Benzol leiten sich ab: die **Dihydrobenzoësäuren** (theoretisch fünf durch Stellung der doppelten Bindungen Isomere zu erwarten), die **Tetrahydrobenzoësäuren** (drei Isomere vorauszusehen, zwei bekannt, A. **271**, 231) und eine **Hexahydrobenzoësäure**, welche aus Benzoësäure und auch synthetisch (B. **26**, 2248; **27**, 1230) erhalten wurde; Sm.-P. 31°. Sehr ähnlich ist eine im Erdöl von Baku enthaltene Hexanaphtencarbonsäure (B. **25**, 3661).

Ester, Anhydride, Amide etc. der Benzoësäure.

Die Ester, z. B. **Benzoësäureäthylester**, $C_6H_5.CO_2(C_2H_5)$, S.-P. 213°, werden nach S. 183 erhalten und sind angenehm gewürzig riechende, meist unzersetzt siedende Flüssigkeiten.

Sie entstehen auch durch Schütteln der Alkohole in wässeriger Lösung mit Benzoylchlorid und Natronlauge (*Schotten*; *Baumann*). Sie dienen vielfach zur Erkennung und Bestimmung von Alkoholen.

Benzoylchlorid, $C_6H_5 . CO . Cl$ (*Liebig* und *Wöhler*), aus der Säure durch Phosphorpentachlorid, sowie technisch durch Chloriren des Benzaldehyds zu gewinnen, S.-P. 194°, ist das vollkommenste Analogon des Acetylchlorids, aber beständiger, indem es sich mit kaltem Wasser nur langsam (schnell mit heissem) verseift.

Benzoylcyanid, $C_6H_5 . CO . CN$ (aus Benzoylchlorid und Cyanquecksilber), dient zur Synthese von Benzoylameisensäure (s. d).

Benzoësäureanhydrid, $(C_6H_5 . CO)_2O$ (*Gerhardt*), ist das vollkommene Analogon des Essigsäureanhydrids. Es bildet in Wasser unlösliche Prismen vom Sm.-P. 39°, siedet unzersetzt und hydratisirt sich beim Kochen mit Wasser.

Benzonitril, $C_6H_5.CN$ (s. S. 419), ist ein nach Bittermandelöl riechendes, bei 191° siedendes Oel. Ist in geringer Menge im Steinkohlentheer enthalten. Darstellung: Aus Benzamid durch Phosphorpentachlorid (s. S. 192) oder durch Destilliren von Benzoësäure mit Sulfocyanammonium. Besitzt alle Eigenschaften eines Nitrils: vereinigt sich langsam mit nascirendem Wasserstoff (zu Benzylamin), leicht mit Halogenwasserstoff (zu Imidchlorid, S. 192, mit Aminen zu Amidinen (s. S. 194 und A. **192**, 1), mit Hydroxylamin zu Amidoximen (S. 195) u. s. f.

Benzamid, $C_6H_5 . CO . NH_2$, entspricht vollständig dem Acetamid und entsteht leicht aus Benzoylchlorid und Ammoniak

oder Ammoncarbonat oder durch Einwirkung fast concentrirter Schwefelsäure auf Benzonitril. Perlmutterglänzende Tafeln vom Sm.-P. 130°; siedet unzersetzt; ist in heissem Wasser leicht löslich.

In das Benzamid können wieder *Alkoholradicale* wie Phenyl- etc. -gruppen eintreten, in letzterem Falle unter Bildung von z. B.:

Benzanilid, $C_6H_5.CO.NHC_6H_5$ [Anilid (siehe S. 361) der Benzoësäure], welches man leicht aus Anilin und Benzoësäure darstellen kann. Weisse Blättchen, Sm.-P. 158°, destillirt unzersetzt.

Thiobenzamid, $C_6H_5—CS.NH_2$, entsteht durch Vereinigung von Benzonitril mit Schwefelwasserstoff, sowie durch Erhitzen von Benzylamin, $C_6H_5—CH_2—NH_2$, mit Schwefel. Gelbe Nadeln.

Benzhydrazid, Benzoylhydrazin, $C_6H_5.CO.NHNH_2$, aus Hydrazinhydrat und Benzoësäureester leicht zugänglich [J. pr. Ch. (2) **50**, 295], giebt mit salpetriger Säure

Benzazid, Benzoylazimid, $C_6H_5.CO.N<\overset{N}{\underset{N}{\|}}$, das beim Verseifen neben Benzoësäure Stickwasserstoffsäure, N_3H, liefert [*Curtius*, J. pr. Ch. (2) **50**, 285].

Ein amidartiger Abkömmling der Benzoësäure ist auch die

Hippursäure, $C_9H_9NO_3$, $= CO_2H.CH_2—NH.CO.C_6H_5$, ebenso vom Glycocoll (als Ammoniakderivat) ableitbar und z. B. durch Erhitzen von Benzoësäureanhydrid mit Glycocoll darzustellen (B. **17**, 1663). Ist im Pferdeharn und auch im Harn anderer Pflanzenfresser enthalten. Bei Einführung von Benzoësäure oder Toluol in den Organismus werden dieselben in Form von Hippursäure wieder abgeschieden. Rhombische Prismen, in kaltem Wasser schwer löslich, leicht in heissem. Zersetzt sich beim Erhitzen; bildet Salze, Ester, Nitroderivate etc.

Chlor-, Nitro-, Amido- und Sulfobenzoësäuren.

Der Wasserstoff der Benzoësäure ist durch Halogen ersetzbar, unter Bildung von z. B. $C_6H_4Cl.CO_2H$, **Chlorbenzoësäure.** Bei Bildung der Monosubstitutionsproducte nimmt das Halogen zum Carboxyl die *Meta*stellung ein. Salpetersäure nitrirt leicht (am besten als Salpeterschwefelsäure), wobei hauptsächlich **Meta-Nitrobenzoësäure** neben weniger o- und sehr wenig p-Säure entsteht.

Die durch Reduction entstehenden **Amidobenzoësäuren,** $C_6H_4(NH_2)CO_2H$, sind gleichzeitig Basen und Säuren, und daher dem Glycocoll in ihrem chemischen Charakter ähnlich. Bezüglich ihrer Constitution siehe auch S. 324.

Mit salpetriger Säure liefern sie **Diazobenzoësäuren,** $C_6H_4<\begin{matrix}N=N\\CO_2\end{matrix}>$, welche den Diazobenzolsulfosäuren entsprechen.

Die *o-Amidobenzoësäure*, **Anthranilsäure,** wird auch aus Phtalimid nach der *Hofmann*'schen Reaction (vgl. Säureamide, Verhalten, sub 5) sowie durch Oxydation von Indigo gewonnen; sie bildet (im Gegensatz zur m- und p-Säure) ein inneres Anhydrid, das **Anthranil,** $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}>$ (vgl. hierzu B. **28**, 1383).

Durch Reduction geht sie in **Hexahydroanthranilsäure,** $C_6H_4(NH_2)CO_2H.H_6$, ein Analogon der Amidoessigsäure, Sm.-P. 274° unter Zersetzung, über (B. **27**, 2470).

Diamidobenzoësäuren, $C_6H_3(NH_2)_2(CO_2H)$, s. S. 330.

Die **Sulfobenzoësäuren,** $C_6H_4(SO_3H)(CO_2H)$, sind zweibasische Säuren. Ein Ammoniakderivat der o-Sulfobenzoësäure ist das **„Saccharin“,** $C_6H_4<\begin{matrix}SO_2\\CO\end{matrix}>NH$ (ein dem Phtalimid vergleichbares Säureimid); weisses, krystallinisches Pulver, fast 300 mal süsser als Rohrzucker; wird daher als Zuckerersatz verwendet.

Ueber das bei o-o-disubstituirten Benzoësäuren gültige Esterificirungsgesetz s. S. 334, 4.

Säuren $C_8H_8O_2$.

1. Die drei **Toluylsäuren,** $C_6H_4(CH_3)(CO_2H)$, sind aus den drei Xylolen darstellbar. *Paratoluylsäure* wird aus p-Toluidin durch Verseifung des nach *Sandmeyer*'s Reaction erhältlichen p-Cyantoluols dargestellt (A. **258**, 9). — Isomer ist die

2. **Phenylessigsäure,** *α-Toluylsäure*, $C_6H_5.CH_2.CO_2H$ (*Cannizzaro* 1855). Entsteht synthetisch aus Benzylchlorid und Cyankalium, wobei zunächst **Benzylcyanid,** $C_6H_5.CH_2.CN$ (S.-P. 232°, s. S. 420), gebildet wird. Glänzende Blättchen, Sm.-P. 76°, S.-P. 262°.

Unterscheidet sich charakteristisch von ihren Isomeren durch das Verhalten bei der Oxydation (s. S. 423).

Sie ist sowohl im Benzolkern als auch in der Seitenkette substituirbar. In letzterem Falle entstehen z. B.:

Phenylchloressigsäure, $C_6H_5—CHCl—CO_2H$, und

Phenylamidoessigsäure, $C_6H_5—CH(NH_2)—CO_2H$,

Verbindungen, welche durchaus den Charakter der Monochloressigsäure und der Amidoessigsäure besitzen. Isomer mit der Phenylamidoessigsäure sind die drei **Amidophenylessigsäuren,** $C_6H_4(NH_2)—CH_2—CO_2H$, von denen die o-Säure wegen ihrer nahen Beziehung zur Indigogruppe interessant ist. Sie existirt nicht in freier Form, sondern geht bei der Abscheidung in ihr inneres Anhydrid, das Oxindol (s. d.), über:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\CH_2—CO_2H\end{matrix} = C_6H_4<\begin{matrix}NH\\CH_2\end{matrix}>CO + H_2O.$$

Eine solche innere Anhydridbildung ist bei derartigen Ortho-Verbindungen (im Gegensatz zu den m- und p-Verbindungen) sehr häufig zu beobachten (siehe Indol). Sie kann im vorliegenden Falle der Theorie nach in zweierlei Weise erfolgen, indem entweder ein Wasserstoffatom des Amids mit OH, oder indem beide Amidwasserstoffatome mit O austreten. Diese beiden Fälle sind von *Baeyer* als „*Lactambildung*“ und „*Lactimbildung*“ unterschieden worden.

Das Oxindol ist ein Lactam, während das Isatin, $C_6H_4\langle{}^{N}_{CO}\rangle C.OH$ (s. d.), ein Lactim der o-Amidophenylglyoxylsäure (S. 437) ist.

Sowohl ein Lactam wie ein Lactim enthalten leicht ersetzbaren Wasserstoff; derselbe befindet sich in ersterem Falle in der Imidgruppe, in letzterem im Hydroxyl.

Sind die durch Eintritt von Alkyl an Stelle dieses Wasserstoffatoms entstehenden Verbindungen sehr beständig, so ist in ihnen das Alkyl an Stickstoff gebunden, sie sind Derivate der Lactame; sind sie aber leicht verseifbar, so sind sie Aether der Lactime, ihr Alkyl ist an Sauerstoff gebunden.

Mit Toluylsäure isomer ist endlich die merkwürdige **p-Methylendihydrobenzoësäure**, $C_8H_8O_2$, ein Abbauproduct des Anhydroecgonins (s. d.), in welcher die Parakohlenstoffatome durch CH_2 brückenartig verbunden zu sein scheinen (*Einhorn*, *Willstätter*, A. 280, 96; B. 27, 2823). — Ueber hydrirte Toluylsäuren s. z. B. A. 280, 159.

Säuren $C_9H_{10}O_2$ (s. Tab. S. 424).

1. *Dimethylbenzoësäuren*, $C_6H_3(CH_3)_2(CO_2H)$ (Xylolcarbonsäuren). Sechs möglich, vier bekannt.

Mesitylensäure entsteht durch Oxydation des Mesitylens, **Xylylsäure** und **Paraxylylsäure** durch die des Pseudocumols. Mit ihnen sind isomer die

2. *Phenylpropionsäuren*, $C_6H_5–C_2H_4–CO_2H$. Können entweder α- oder β-Derivate der Propionsäure sein.

Die *β-Phenylpropionsäure*, **Hydrozimmtsäure**, $C_6H_5–CH_2–CH_2–CO_2H$, entsteht aus Zimmtsäure durch Natriumamalgam, und bei der Fäulniss von Eiweissstoffen. Feine Nadeln. Sm.-P. 48°, S.-P. 280°.

Man kennt viele Substitutionsproducte etc., unter denen das

o-Nitrozimmtsäuredibromid, $C_6H_4\langle{}^{NO_2}_{CHBr–CHBr–CO_2H}$, zum Indigo in naher Beziehung steht (s. diesen). Derivate der Hydrozimmtsäure sind auch die **Phenyl-α-amidopropionsäure** (Phenylalanin), $C_6H_5–CH_2–CH(NH_2)–CO_2H$, und die **Phenyl-β-amidopropionsäure**, $C_6H_5–CH(NH_2)–CH_2–CO_2H$, welche beide synthetisch

darstellbar sind, und von denen die erstere bei der Fäulniss des Eiweisses, wie beim Keimen von z. B. Lupinus luteus entsteht.

Die isomere **o-Amidohydrozimmtsäure**, $C_6H_4\langle^{NH_2}_{C_2H_4—CO_2H}$, ist nicht beständig, sondern geht sofort in ihr „Lactam" (s. o.), Hydrocarbostyril, C_9H_9NO, ein Chinolinderivat, über.

Die *α-Phenylpropionsäure*, **Hydratropasäure**, $C_6H_5—CH(CH_3)—CO_2H$, wird durch Wasserstoffzufuhr zur Atropasäure (S. 432) erhalten. Flüssig, mit Wasserdämpfen flüchtig.

Säuren $C_{10}H_{12}O_2$.

Cuminsäure, *p-Isopropylbenzoësäure*, $C_6H_4(C_3H_7)(CO_2H)$, wird aus dem Römisch-Kümmelöl durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten (jenes Oel enthält neben Cymol ihren Aldehyd, Cuminol s. S. 414). Aus Cymol entsteht sie durch Oxydation im thierischen Organismus. Blättchen; Sm.-P. 116°, siedet unzersetzt; bildet mit Kalk destillirt Cumol.

Isomer: **Normalpropylbenzoësäure.** Siehe a. S. 346.

2. Einwerthige ungesättigte Säuren.

1. **Zimmtsäure**, $C_9H_8O_2$, $= C_6H_5—CH=CH—CO_2H$ (*Trommsdorff* 1780), findet sich im Peru- und Tolubalsam wie im Storax. Darstellung nach S. 422. Nadeln oder Prismen, in heissem Wasser leicht löslich. Sm.-P. 133°, S.-P. 300°. Wird beim Schmelzen mit Kali unter Sauerstoffaufnahme in Benzoësäure und Essigsäure gespalten und geht auch durch Oxydation in erstere über. Liefert Salze, Ester etc.; auch Additionsproducte, z. B. **Zimmtsäuredibromid**, $C_6H_5—CHBr—CHBr—CO_2H$; ferner vermögen in den Benzolkern wieder Cl, Br, NO_2, NH_2 etc. einzutreten.

Die Theorie verlangt die Existenz einer zweiten *stereoisomeren* Zimmtsäure nach den Configurationsformeln:

$$\text{(I)}\ \begin{matrix} H—C—C_6H_5 \\ \| \\ H—C—CO_2H \end{matrix} \quad \text{und} \quad \text{(II)}\ \begin{matrix} C_6H_5—C—H \\ \| \\ H—C—CO_2H \end{matrix},$$

(vgl. S. 24 und 176). Thatsächlich existirt eine **Allozimmtsäure**, Sm.-P. 68°, in den Cocablättern enthalten, welche leicht in gewöhnliche Zimmtsäure überführbar und aus Phenylpropiolsäuredibromid darstellbar ist und daher wahrscheinlich der Configuration (I) entspricht, so dass der Zimmtsäure Formel (II) zukommt. Ausserdem existirt noch eine dimorphe (physicalisch isomere) Form, die *„Isozimmtsäure"*, Sm.-P. 57°, welche schon durch längeres Liegen in Allozimmtsäure übergeht. *Liebermann*, B. 23, 24, 25, 27, 2037;

ferner B. **23**, 3130; A. **287**, 1. Vom Zimmtsäuredibromid sind zwei optisch active Modificationen bekannt (B. **26**, 1659).

o- und p-Nitrozimmtsäure, $C_6H_4(NO_2)$–CH=CH–CO_2H, entstehen durch Nitriren der Zimmtsäure. Die Ortho-Verbindung ist von Wichtigkeit wegen ihrer Beziehung zum Indigo (s. d.). Durch Reduction liefert sie **o-Amidozimmtsäure**, $C_6H_4(NH_2)$–CH=CH–CO_2H (gelbe, feine Nadeln), welche durch Abspaltung von Wasser sehr leicht in ihr Lactim **Carbostyril** (= α-Oxychinolin, s. d.) übergeht.

Das Radical der Zimmtsäure (C_6H_5—CH=CH—CO) heisst „*Cinnamyl*"; die Gruppe (C_6H_5—CH=CH) dagegen „*Cinnamenyl*".

2. **Atropasäure**, $C_9H_8O_2$, ist ein Spaltungsproduct des Atropins. Monokline Tafeln. Mit Wasserdämpfen destillirbar. Zerfällt beim Schmelzen mit Kali in Ameisensäure und α-Toluylsäure.

3. **(γ)-Phenylisocrotonsäure**, C_6H_5—CH=CH—CH_2—CO_2H, entsteht beim Erhitzen von Benzaldehyd mit bernsteinsaurem Natron und Essigsäureanhydrid (nach *Perkin sen.*):

$$C_6H_5\text{—}CHO + \begin{matrix}CH_2\text{—}CO_2H\\ |\\ CH_2\text{—}CO_2H\end{matrix} - H_2O = C_6H_5\text{—}CH{=}\overset{\displaystyle C\text{—}CO_2H}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_2\text{—}CO_2H}{\underset{|}{}}}}$$

(Zwischenproduct)

$$= C_6H_5\text{—}CH{=}\overset{\displaystyle CH}{\overset{|}{\underset{\displaystyle CH_2\text{—}CO_2H}{\underset{|}{}}}} + CO_2.$$

Interessant wegen ihres Uebergangs in α-Naphtol (s. d.).

4. **Phenylpropiolsäure**, $C_9H_6O_2$, = C_6H_5—C≡C—CO_2H (*Glaser* 1870), entsteht aus Zimmtsäureäthylester durch Addition von Brom, und Erhitzen des gebildeten Dibromids, C_6H_5—CHBr—CHBr—$CO_2C_2H_5$, mit alkoholischem Kali (so wie Aethylen durch Brom in Aethylenbromid und dies durch Kali in Acetylen verwandelt wird). Lange glänzende Nadeln, sublimirbar. Sm.-P. 136 bis 137°.

Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 120° in Kohlensäure und Phenylacetylen (S. 348). Reducirbar zu Hydrozimmtsäure.

o-Nitrophenylpropiolsäure (*Baeyer*), $C_6H_4{<}\overset{\displaystyle NO_2}{\underset{\displaystyle C\equiv C\text{—}CO_2H}{}}$, wird analog aus o-Nitrozimmtsäureäthylester gewonnen (A. **212**, 140). Technisch interessant wegen ihrer Beziehung zum Indigo (s. d.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in o-Nitrophenylacetylen und Kohlensäure.

3. Zweiwerthige (gesättigte) Phenolsäuren.

Bildungsweisen s. S. 421; auch z. B. durch Oxydation der Homologen des Phenols und der Oxyaldehyde, welche Oxydation durch Schmelzen mit Alkalien bewirkt werden kann.

Die Phenolsäuren bilden sowohl als Carbonsäuren wie als Phenole Salze, so z. B. die Salicylsäure die zwei Salzreihen:

$$C_6H_4\begin{cases}OH\\CO_2Na\end{cases} \quad \text{und} \quad C_6H_4\begin{cases}ONa\\CO_2Na\end{cases}.$$

„neutrales" „basisch"-salicylsaures Natron

Ersteres Salz ist gegen Kohlensäure beständig, letzteres wird als Salz eines Phenols in wässeriger Lösung durch diese Säure zerlegt und in ersteres übergeführt. Gegen Natriumcarbonat verhalten sich also die zweiwerthigen Phenolsäuren wie einbasische Säuren. Ersetzt man die beiden Wasserstoffatome gegen Alkyl, so entstehen Verbindungen wie

$C_6H_4(OC_2H_5).CO_2(C_2H_5)$, welche durch Kochen mit Kali nur halbseitig verseift werden [z. B. zu $C_6H_4(OC_2H_5).CO_2H$]. Solche Aethersäuren zeigen ganz den Charakter einbasischer Säuren; ihr Alkoholradical wird erst durch Jodwasserstoff bei höherer Temperatur eliminirt (s. S. 396).

Die o-Oxysäuren ($CO_2H:OH = 1:2$) sind im Gegensatz zu ihren Isomeren mit Wasserdämpfen flüchtig, werden durch Eisenchlorid violett oder blau gefärbt und sind leicht in Chloroform löslich.

Die m-Oxysäuren sind beständiger wie die o- und p-Verbindungen; während die meisten der letzteren beim raschen Erhitzen oder durch concentrirte Salzsäure bei 220° in Kohlensäure und Phenole zerfallen, bleiben jene unverändert.

Die Phenolsäuren sind durch Halogen oder Salpetersäure weit leichter in Substitutionsproducte etc. überführbar, als die einwerthigen einbasischen Säuren (so wie die Phenole weit leichter angreifbar sind als die Benzolkohlenwasserstoffe).

Oxybenzoësäuren, $C_6H_4(OH)CO_2H$.

1. Salicylsäure, *o-Oxybenzoësäure* ($CO_2H:OH = 1:2$).

Entdeckt 1839 von *Piria*.

Vorkommen in den Blüthen von Spiraea Ulmaria, als Methylester im Wintergrünöl (S. 88) etc. *Entsteht* durch Oxydation des Saligenins etc. (S. 415), beim Schmelzen von Cumarin, Indigo, o-Kresol etc. mit Kali; durch Diazotirung der o-Amidobenzoësäure u. s. f. Weiteres s. S. 421.

Darstellung. a) Man erhitzt Phenolnatrium in einem Strome von Kohlensäure auf 180 bis 220° (*Kolbe*, Ann. **113**, 125; **115**,

201 etc.). Dabei destillirt die Hälfte des Phenols über und es resultirt basisch salicylsaures Natron:

$$C_6H_5.ONa + CO_2 = C_6H_4(OH).CO_2Na;$$
$$C_6H_4(OH).CO_2Na + C_6H_5.ONa = C_6H_4(ONa).CO_2Na + C_6H_5.OH.$$

Verwendet man statt Phenolnatrium Phenolkalium, so entsteht bei niedriger Temperatur (150°) auch Salicylsäure, bei höherer Temperatur (220°) aber die isomere Para-Oxybenzoësäure. Analog zersetzt sich neutrales salicylsaures Kali, $C_6H_4(OH)CO_2K$, bei 220° in Phenol und basisch p-oxybenzoësaures Kali.

b) Man erhitzt Kohlensäure mit Phenolnatrium in geschlossenen Gefässen auf 130°, wobei neutrales salicylsaures Natron entsteht (*Schmitt*, B. **20**, R. 302). Zwischenproduct ist phenolkohlensaures Natron, $C_6H_5.O.CO.ONa$ (S. 397).

Farblose, vierseitige, monokline Prismen, in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich. Sm.-P. 159°. Sublimirbar, aber bei raschem Erhitzen in Kohlensäure und Phenol zerfallend. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung violett. Wichtiges Antisepticum. Bildet zwei Reihen von Salzen (das basische **Kalksalz** ist in Wasser unlöslich); ferner zwei Arten von Derivaten: erstens als Säure Chloride, Ester etc., zweitens als Phenol Methyläther etc., z. B. Aethylsalicylsäure, $C_6H_4(O.C_2H_5)CO_2H$ (s. S. 395).

Salol, *Salicylsäure-phenylester*, $C_6H_4(OH)—CO.O.C_6H_5$, entsteht durch Einwirkung von Phosgen auf ein Gemisch von Salicylsäure und Phenol (B. **20**, R. 351) und durch Erhitzen von Salicylsäure auf 220°. Weisse Krystalle. Wirkt antiseptisch. Von anderen Phenolen leiten sich analoge Salole ab, z. B. vom Acetyl-p-amidophenol das **Salophen**. — Beim Erhitzen des Natriumsalzes des Salols auf 300° entsteht unter Umlagerung das Natriumsalz der isomeren **„Phenylsalicylsäure"**, $C_6H_4\overset{OC_6H_5}{\underset{COONa}{}}$ (B. **21**, 501).

o-Hexahydrosalicylsäure, $C_6H_4(OH)CO_2H.H_6$, Sm.-P. 111°, ist aus Hexahydroanthranilsäure (S. 429), sowie synthetisch aus Pimelinsäure (B. **27**, 2475) erhalten worden.

2. **m-Oxybenzoësäure** resultirt aus m-Amidobenzoësäure durch Diazotirung, besser aus m-Sulfobenzoësäure durch Kalischmelze. Mikroskopische Blättchen, in heissem Wasser leicht löslich; sublimirt unzersetzt. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung nicht.

3. **p-Oxybenzoësäure.** Monokline Prismen ($+1H_2O$). Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung nicht. Ihr Methyläther, die

Anissäure, $C_6H_4(O.CH_3).CO_2H$, wird durch Behandeln von p-Oxybenzoësäure mit Methylalkohol, Kali und Jodmethyl, und Verseifung des zunächst gebildeten Dimethyläthers dargestellt. Entsteht auch durch Oxydation von Anisöl. Schöne rhombische Prismen. Ist

zufolge der Esterificirung des Phenolhydroxyls nicht den Phenolsäuren, sondern den einbasischen Säuren ähnlich, siedet z. B. unzersetzt. Uebergang in Anisol s. S. 396.

Säuren $C_8H_8O_3$.

p-Oxyphenylessigsäure, $C_6H_4(OH).CH_2.CO_2H$, ist im Harn enthalten und auch bei der Fäulniss von Eiweiss beobachtet worden. Flache Nadeln. Wird durch Eisenchlorid schmutziggrün gefärbt.

Säuren $C_9H_{10}O_3$.

1. **Hydro-ortho-cumarsäure,** *Melilotsäure,*

$C_6H_4(OH)—CH_2—CH_2—CO_2H$ (1 : 2),

kommt in Melilotus officinalis vor und entsteht durch Reduction des Cumarins.

2. Die isomere **Hydro-para-cumarsäure** (1 : 4) entsteht bei der Fäulniss des Tyrosins (s. u.). Monokline Krystalle. Sm.-P. 128°.

Tyrosin, *Oxyphenylalanin,*

$C_9H_{11}NO_3$, $= C_6H_4(OH)–CH_2–CH(NH_2)–CO_2H$ (1 : 4),

findet sich in altem Käse (τυρός), in der Pankreasdrüse, der kranken Leber, der Melasse etc., und entsteht aus Eiweiss, Horn etc. durch Kochen mit Schwefelsäure oder durch Pankreasverdauung oder Fäulniss. Feine, seideglänzende Nadeln.

Synthese: A. 219, 161. Giebt nach dem Sulfuriren und Neutralisiren mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

4. Alkohol-, Keton- und Aldehydsäuren.

Die einbasischen aromatischen *Alkoholsäuren*, welche nach S. 417 gleichzeitig den Charakter von Säuren und wirklichen Alkoholen besitzen, enthalten das alkoholische Hydroxyl in der Seitenkette, wie schon daraus hervorgeht, dass es bei der Oxydation der Seitenkette eliminirt wird.

Sie nähern sich in ihrem Verhalten sehr den Alkoholsäuren der *Fettreihe*, als deren phenylirte etc. Derivate sie erscheinen; zugleich leiten sich von ihnen als Benzolderivaten wieder Nitroproducte etc. ab (wenn solche auch wegen der leichten Oxydirbarkeit der Alkoholsäuren oft nicht direct darstellbar sind). Von den Phenolsäuren unterscheiden sie sich durch eine grössere Löslichkeit in Wasser, Nichtflüchtigkeit und geringere Beständigkeit; als Alkohole können manche Wasser abspalten und ungesättigte Säuren bilden (die Phenolsäuren nie!), sich mit Bromwasser-

stoff etc. esterificiren unter Bildung von halogensubstituirten Säuren etc. Ferner sind sie durchaus einbasische Säuren.

Die Alkoholsäuren können primär, secundär oder tertiär sein (s. S. 217). Die tertiären vermögen zuweilen direct aus solchen Säuren $C_nH_{2n-8}O_2$, welche ein tertiäres Wasserstoffatom ($\equiv CH$) enthalten, durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat zu entstehen.

Für die *Ketonsäuren* gilt ganz Entprechendes. Als Ketone sind sie reducirbar zu Alkoholen, nämlich den obigen (secundären) Alkoholsäuren; ferner reagiren sie mit Hydroxylamin etc.

Natürlich sind auch mehrbasische Alkoholsäuren etc. denkbar; desgl. Phenolalkoholsäuren (gleichzeitig Phenol und Alkoholsäure) u. s. f.

---

1. **Mandelsäure,** *Phenylglycolsäure,* $C_6H_5—CH(OH)—CO_2H$ (1835), entsteht aus Amygdalin beim Erhitzen mit Salzsäure, und synthetisch durch Verseifung des Benzaldehyd-cyanhydrins, $C_6H_5.CH(OH).CN$ (S. 413; s. a. S. 142). Glänzende Krystalle, Sm.-P. 133°; in Wasser ziemlich leicht löslich.

Existirt in mehreren optisch verschiedenen Modificationen (vergl. B. **16**, 1565 und 2721). Sie ist vergleichbar mit der Milchsäure, $CH_3—CH(OH)—CO_2H$; wie diese liefert sie durch Oxydation Ameisensäure (daneben Benzoësäure); durch Reduction mit Jodwasserstoff entsteht Phenylessigsäure (wie Propionsäure aus Milchsäure).

Eine o-Amido-mandelsäure ist die **Hydrindinsäure,** $C_6H_4(NH_2)—CH(OH)—CO_2H$, deren Lactam das Dioxindol (s. d.) ist.

2. **o-Oxymethylbenzoësäure,** $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH_2.OH\\CO.OH\end{matrix}$ (isomer Mandelsäure), ist eine in freier Form unbeständige Säure, welche als Ortho-Verbindung leicht in ihr inneres Anhydrid, das **Phtalid,** $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\rangle O$, übergeht. Letzteres ist ein γ-Lacton (s. S. 226); es entsteht durch Reduction der Phtalsäure. Nadeln oder Tafeln. Unzersetzt sublimirbar.

3. **Tropasäure,** $C_9H_{10}O_3$, $= C_6H_5—CH\langle\begin{matrix}CH_2.OH\\CO_2H\end{matrix}$, wird neben Tropin aus Atropin (s. d.) durch Kochen mit Barytwasser erhalten (feine Prismen) und geht beim Erwärmen mit Tropin und Salzsäure wieder in Atropin über. Sie ist eine α-Phenyl-β-oxypropionsäure und existirt in mehreren optisch verschiedenen (d-, l-, i-) Modificationen, die auch im Schmelzpunkt etwas differiren.

Von den *Phenyl-α-oxypropionsäuren* heisst die α-Verbindung, $CH_3—C(OH)(C_6H_5)—CO_2H$, **Atrolactinsäure** (darstellbar aus Atropasäure), die β-Säure, $C_6H_5—CH_2—CH(OH)—CO_2H$, kurzweg „**Phenylmilchsäure**". Letztere steht zur Zimmtsäure in gleicher Beziehung wie die Milchsäure zur Acrylsäure.

4. **Benzoylameisensäure,** *Phenylglyoxylsäure,* $C_6H_5—CO—CO_2H$, entsteht synthetisch aus Benzoylcyanid,

$C_6H_5.CO.CN$ (S. 427), durch Verseifung mit kalter, rauchender Salzsäure (*Claisen* 1877), und auch aus Mandelsäure oder Acetophenon durch vorsichtige Oxydation. Allmälig erstarrendes, nicht unzersetzt destillirendes Oel. Reagirt ähnlich dem Isatin mit thiophenhaltigem Benzol und Schwefelsäure. Zeigt die normalen Reactionen der Ketonsäuren.

Die **o-Nitrobenzoylameisensäure**, $C_6H_4(NO_2)—CO—CO_2H$ (aus o-Nitrobenzoylcyanid dargestellt), liefert bei der Reduction die **o-Amidobenzoylameisensäure**, *Isatinsäure*, $C_6H_4\langle^{NH_2}_{CO—CO_2H}$ (weisses Pulver), welche beim Erwärmen ihrer Lösung in das innere Anhydrid (Lactim) Isatin, $C_6H_4\langle^{N}_{CO—C.(OH)}$ (s. d. u. S. 430), übergeht.

5. **Benzoylessigsäure**, $C_6H_5—CO—CH_2—CO_2H$ (*Baeyer*), ist ein vollständiges Analogon der Acetessigsäure und wie diese in der verschiedensten Art zu Synthesen verwendbar. Man erhält sie in Form des (in kalter Natronlauge löslichen) Aethylesters durch Auflösen von Phenylpropiolsäureäthylester in concentrirter Schwefelsäure und Eingiessen der Lösung in Wasser (B. **16**, 2128), ferner durch Einwirkung von Essigester auf Benzoësäureäthylester bei Gegenwart von Natriumäthylat (*Claisen-Lowman*, B. **20**, 651). Krystallinisch, Sm.-P. 85 bis 90°. Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid schön violett gefärbt. Geht leicht unter Kohlensäure-Abspaltung in Acetophenon, $C_6H_5—CO—CH_3$, über.

6. **o-Aldehydobenzoësäure**, *Halbaldehyd der Phtalsäure*, $C_6H_4(CHO)COOH$, sei als Vertreter der Aldehydsäuren erwähnt. Vgl. A. **239**, 78; B. **29**, 174; ferner bei Opiansäure.

5. Drei- und mehrwerthige einbasische Phenolsäuren.

Dioxybenzoësäuren, $C_6H_3(OH)_2CO_2H$.

Es sind sechs Dioxybenzoësäuren möglich und bekannt. Eine derselben leitet sich vom Hydrochinon, zwei vom Brenzcatechin, drei vom Resorcin ab; man nennt sie entsprechend *Hydrochinoncarbonsäure*, *Brenzcatechincarbonsäuren* (v und a) und *Resorcylsäuren* (α, β, γ).

1. **Protocatechusäure**, ($CO_2H:OH:OH = 1:3:4$), aus verschiedenen Harzen (Catechu-, Benzoëharz, Kino) durch schmelzendes Alkali gewonnen. Synthetisch entsteht sie z. B. aus Brenzcatechin, $C_6H_4(OH)_2$, beim Erhitzen mit Ammoniumcarbonat (neben der Säure 1:2:3). Glänzende, in Wasser leicht lösliche Nadeln oder Blättchen, deren Lösung durch Eisenchlorid grün, dann auf Zugabe von sehr wenig Soda blau, dann roth gefärbt wird. Besitzt, wie Brenzcatechin, reducirende Eigenschaften.

Ihr Monomethyläther ist die durch Oxydation des Vanillins (S. 415) entstehende **Vanillinsäure,** $C_6H_3(\overset{1}{C}O_2H)(O.\overset{3}{C}H_3)(\overset{4}{O}H)$.

Ihr Dimethyläther ist die **Veratrumsäure,** $C_6H_3(CO_2H)(OCH_3)_2$, des Sabadillsamens (Veratrum Sabadilla); ihr Methylenäther die **Piperonylsäure,** $C_6H_3(CO_2H)\overset{O}{\underset{O}{\diagdown\diagup}}CH_2$, welche u. A. durch Oxydation der Piperinsäure (S. 440) sich bildet.

2. **Hydrochinoncarbonsäure** (1 : 2 : 5) entsteht aus Hydrochinon und Kaliumbicarbonat. Glänzende Nadeln. Sm.-P. 200°. Ist oxydirbar zu **Chinoncarbonsäure,** $C_6H_3(O_2)CO_2H$.

3. Homolog ist die **Orsellinsäure,** $C_8H_8O_4$, gleich $C_6H_2(CH_3)(OH)_2(CO_2H)$, welche in verschiedenen Flechten enthalten ist und deren Erythritäther, das Erythrin (S. 211), gleichfalls in Flechten (Roccella) vorkommt.

Die Orsellinsäure ist der Typus einer Reihe analoger Säuren, der sogenannten Flechtensäuren.

Trioxybenzoësäuren.

Gallussäure, $C_7H_6O_5$, $= C_6H_2(OH)_3(CO_2H)$ [$CO_2H : (OH)_3 = 1 : 3 : 4 : 5$], findet sich in den Galläpfeln, im Thee und manchen anderen Pflanzen, als Glucosid in einigen Gerbsäuren. Entsteht aus Tannin durch Kochen mit verdünnten Säuren, oder beim Schimmeln seiner Lösung; ist auch verschiedentlich synthetisch dargestellt worden. Feine, seideglänzende Nadeln ($+ 1H_2O$), in heissem Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol und Aether. Schmeckt schwach säuerlich zusammenziehend. Liefert beim Erhitzen unter Kohlensäureabspaltung Pyrogallol; reducirt Gold- und Silbersalze; giebt mit Eisenchlorid einen blauschwarzen Niederschlag. Ist wie Pyrogallussäure in alkalischer Lösung an der Luft sehr leicht unter Braunfärbung oxydirbar.

Ein Wismuthsubgallat, **Dermatol,** $C_7H_3O_5Bi + 2H_2O$, wird gegen Hautkrankheiten verwendet.

Isomer ist die **Pyrogallolcarbonsäure** (1 : 2 : 3 : 4).

Tannin, *Gallusgerbsäure,* $C_{14}H_{10}O_9 + 2H_2O$, eine farblose, amorphe, glänzende Masse, in Wasser leicht, aber nur wenig in Alkohol und fast nicht in Aether löslich, ist der Hauptbestandtheil der Galläpfel und auch im Sumach (Rhus coriaria), im Thee etc. enthalten. Geht beim Kochen mit verdünnten Säuren in Gallussäure über und wird umgekehrt aus letzterer z. B. durch Phosphoroxychlorid unter Wasserabspaltung erhalten:

$$2C_7H_6O_5 = C_{14}H_{10}O_9 + H_2O.$$

Es ist also ein Anhydrid der Gallussäure: „*Digallussäure*".

Die wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelblau gefärbt. Tannin hat Verwandtschaft zur thierischen Haut und zum Leim und wird durch diese Körper seinen Lösungen entzogen, wobei die Haut in Leder übergeht („Gerbsäure").

Das **Quecksilbersalz** wird innerlich verwendet, desgl. eine alkalilösliche Acetylverbindung (*„Tannigen"*).

Dem Tannin sind als Gerbstoffe eine Menge anderer Gerbsäuren: **Kinogerbsäure, Catechugerbsäure** (Mimosa catechu), **Moringagerbsäure** (Morus tinctoria), **Kaffeegerbsäure, Eichengerbsäure** (Eichenrinde), **Chinagerbsäure** (Chinarinde) etc. analog. Die meisten derselben sind von complicirterer Zusammensetzung, indem sie Aether von Gerbsäuren (Verwandten des Tannins) mit Glucosen (*„Glucoside"*) sind (s. d.) und demgemäss beim Kochen mit verdünnten Säuren in z. B. Traubenzucker und Gallussäure zerfallen. Sie sind durch grosse Löslichkeit in Wasser, herben, adstringirenden Geschmack, Eintritt tintenartiger Färbungen mit Eisenchlorid oder Eisenvitriol und Verwandtschaft zur thierischen Haut, sowie Fällbarkeit durch Bleizuckerlösung charakterisirt.

Tetraoxybenzoësäuren.

Die **Chinasäure**, $C_7H_{12}O_6$, der Chinarinde, Kaffeebohnen etc. ist eine *Hexahydrotetraoxybenzoësäure*, $C_6H.H_6.(OH)_4CO_2H$. Weisse Prismen. Optisch activ. Daneben ist auch eine inactive Modification bekannt.

6. Ungesättigte einbasische Phenolsäuren.

Oxyzimmtsäuren.

Cumarsäuren, $C_6H_4(OH)–CH=CH–CO_2H$.

Die **Ortho-Cumarsäure** ist im Steinklee (Melilotus officinalis) vorhanden und aus o-Amidozimmtsäure durch Diazotirung, sowie aus Salicylaldehyd nach der *Perkin*'schen Reaction (S. 422) darstellbar. Aus ihrem inneren Anhydrid (*δ*-Lacton), dem Cumarin, entsteht sie durch Lösen in concentrirter Kalilauge (als Kaliumsalz). Lange Nadeln, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich; schmilzt unter Zersetzung. Die alkalische Lösung ist gelb gefärbt und fluorescirt grün.

Das **Cumarin**, $C_6H_4\begin{cases}O—CO\\CH=CH\end{cases}$, ist das aromatische Princip des Waldmeisters (Asperula odorata) und kommt auch sonst in der Natur vor, z. B. in den Tonkabohnen. Entsteht aus der o-Cumarsäure durch Wasserabspaltung, z. B. mittelst Essigsäureanhydrid. Bildung aus Phenol durch Aepfelsäure etc. s. S. 423.

Glänzende Prismen. Sm.-P. 67°, S.-P. 290°. In Alkohol und Aether wie in heissem Wasser leicht löslich.

Isomerien in der Cumarsäurereihe: *Fittig*, A. 216, 119, 170.

Dioxyzimmtsäuren.

Hierhin gehört die **Kaffeesäure,** $C_6H_3(\overset{3,4}{O}H)_2—(CH=\overset{1}{C}H—CO_2H)$, $= C_9H_8O_4$ (aus Kaffeegerbsäure, gelbliche Prismen), deren Monomethyläther die **Ferulasäure** ist (aus Asa foetida); ferner die isomere **Umbellsäure,** gleich p-Oxy-o-Cumarsäure, welche leicht in ein dem Cumarin entsprechendes Anhydrid, das **Umbelliferon** (in Daphne-Arten), übergeht. — Verwandt ist die **Piperinsäure:**

$$C_6H_3\left(\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>CH_2\right).CH=CH—CH=CH—CO_2H$$

(lange Nadeln), ein Spaltungsproduct des Piperins (s. d.).

Trioxyzimmtsäuren.

Dioxycumarine sind das **Aesculetin,** $C_6H_2(OH)_2\langle\begin{matrix}O & —CO\\ CH= & CH'\end{matrix}$ und das isomere **Daphnetin,** deren Glucoside (Aesculin und Daphnin) in der Rosskastanie, resp. in Daphne-Arten sich finden. Sie sind wie die Dioxyzimmtsäuren synthetisch zugänglich (z. B. B. **16**, 2119; **17**, 2187).

B. Zweibasische Säuren.

Die zweibasischen Säuren nehmen in der aromatischen Reihe genau dieselbe Stellung ein wie die zweibasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_4$ in der Fettreihe. Sie bilden also je zwei Arten von Derivaten (Estern, Chloriden, Amiden etc.).

Die beiden Carboxylgruppen, welche sie der Theorie nach enthalten, können entweder beide im Kern, oder beide in der (den) Seitenkette(n), oder auf diese vertheilt vorhanden sein.

Natürlich giebt es auch wieder zweibasische Phenolsäuren etc.

Benzoldicarbonsäuren, $C_6H_4(CO_2H)_2$.

1. **Phtalsäure,** $C_6H_4(CO_2H)_2$ (1 : 2) (1836 *Laurent*), entsteht durch Oxydation aller o-Biderivate des Benzols, welche zwei Kohlenstoffseitenketten enthalten, mittelst Salpetersäure oder Kaliumpermanganat (betr. Chromsäure, s. S. 342); besonders durch Oxydation von Naphtalin mit Salpetersäure oder Chromsäuremischung; auch von Anthracenderivaten.

Kurze Prismen oder Blättchen, in heissem Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, Sm.-P. 213°. Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in ihr Anhydrid über (s. u.). Verliert beim Erhitzen mit wenig Kalk ein, mit viel Kalk zwei Molecüle Kohlen-

säure unter Bildung von Benzoësäure resp. Benzol. Wird durch Chromsäure völlig verbrannt. Vermag mit Natriumamalgam Di-, dann Tetra-, schliesslich Hexahydrophtalsäuren (s. u.) zu bilden. — Ihr Baryumsalz, $C_6H_4(CO_2)_2Ba$, ist in Wasser schwer löslich.

Phtalsäureanhydrid, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$, bildet prächtige, lange, sehr sublimationsfähige Prismen. Sm.-P. 128°, S.-P. 284°. Dient zur Darstellung von Eosinfarbstoffen (siehe Fluoresceïn).

Phtalimid, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$, entspricht in vieler Hinsicht dem Succinimid.

Phtalylchlorid, welches aus Phtalsäure durch Phosphorpentachlorid entsteht, scheint eigenthümlicher Weise nicht die Constitution $C_6H_4(COCl)_2$, sondern $C_6H_4<\begin{matrix}CCl_2\\CO\end{matrix}>O$, zu besitzen, indem es z. B. mit Benzol und Aluminiumchlorid, $C_6H_4<\begin{matrix}C(C_6H_5)_2\\CO\end{matrix}>O$, Phtalophenon (s. d.), liefert. Mit Natriumamalgam bildet es Phtalid.

2. **Isophtalsäure** (1 : 3) wird aus Metaxylol dargestellt (A. 276, 256). Krystallisirt aus heissem Wasser, in dem sie schwer löslich ist, in feinen, langen Nadeln und sublimirt ohne Anhydridbildung. Das Baryumsalz ist in Wasser leicht löslich.

3. **Terephtalsäure** (1 : 4) entsteht durch Oxydation des p-Xylols, Cymols etc. und zumal des Terpentinöls oder Kümmelöls. Zu ihrer Darstellung oxydirt man die p-Toluylsäure mit Kaliumpermanganat (A. 258, 9). Sie bildet ein in Alkohol und Wasser fast unlösliches Pulver und sublimirt unzersetzt. Das Baryumsalz ist schwer löslich.

Hydrirte Phtalsäuren.

Die Untersuchungen von *Ad. Baeyer* (A. 245, 251, 258, 266, 269, 276) haben eine ganze Reihe hydrirter Phtalsäuren kennen gelehrt. Die Isomeren unter ihnen unterscheiden sich entweder durch die Stellung der doppelten Bindungen im Ringe (*Structurisomere*) oder durch die räumliche Lagerung der Carboxylgruppen gegenüber dem Ringe (*Stereo-* und zwar *Cistransisomere*). Die letztere Isomerie entspricht jener der Fumar- und der Maleïnsäure (vgl. A. 245, 130). Ganz ähnlich sind die Verhältnisse bei den hydrirten Terephtalsäuren.

Bekannt sind bis jetzt von **Hydrophtalsäuren** (A. 269, 147): fünf *Dihydrosäuren* (darunter zwei stereoisomer), vier *Tetrahydrosäuren* (darunter zwei stereoisomer), zwei *Hexahydrosäuren* (beide stereoisomer); von **Hydroterephtalsäuren** (A. 258, 1): fünf *Dihydro-*, drei *Tetrahydro-* und zwei *Hexahydrosäuren*, unter welchen bei jeder Gruppe je zwei stereoisomer.

Zur Ermittelung der Stellung der doppelten Bindungen in diesen Substanzen haben hauptsächlich folgende aus der Fettreihe abgeleitete Erfahrungssätze gedient: 1) Wirkt Brom auf eine Carbonsäure substituirend, so tritt es in die α-Stellung zum Carboxyl (d. i. im Sechsring an das gleiche Kohlenstoffatom, welches das Carboxyl bindet). 2) Stehen zwei Bromatome an einem hydrirten Benzolkern zu einander in Orthostellung, so werden sie bei Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig ohne Ersatz eliminirt; stehen sie aber in Parastellung, so werden sie gegen Wasserstoff ersetzt. — Wie bei den ungesättigten Säuren der Fettreihe ist ferner auch hier häufig der Uebergang einer Säure in eine structurisomere beim Kochen mit Alkali beobachtet worden, indem eine Wanderung einer Doppelbindung in der Richtung gegen eine Carboxylgruppe zu erfolgt. — Die stereoisomeren Modificationen lassen sich leicht in einander überführen.

Als Beispiel seien die *Beziehungen zwischen den fünf bekannten Dihydrophtalsäuren* aufgeführt. Bei der Reduction von Phtalsäure durch Natriumamalgam bei Gegenwart von Essigsäure bildet sich trans-Δ 3,5-Dihydrophtalsäure (Bezeichnungsweise s. S. 333), welche durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in die cis-Δ 3,5-Säure übergeht. Beide Säuren geben beim Erwärmen mit Alkali Δ 2,6-Dihydrosäure (vgl. indess B. **27**, 3496). Durch Behandeln des Dihydrobromids der letzteren Säure mit alkoholischem Kali entsteht Δ 2,4-Dihydrosäure, deren Anhydrid beim Erhitzen endlich das Anhydrid der Δ 1,4-Dihydrosäure liefert. Sämmtliche Dihydrophtalsäuren geben Anhydride mit Ausnahme der trans-Δ 3,5-Säure, welche sich darin wie Fumarsäure verhält.

Die hydrirten Phtalsäuren unterscheiden sich von den nicht hydrirten in typischer Weise (s. S. 326); die Hexahydroterephtalsäure gleicht ganz einer gesättigten, die Tetra- und Dihydro-Säure einer ungesättigten Säure der Fettreihe. Total und partiell hydrirte Säuren lassen sich wieder „*dehydrogenisiren*", d. h. sie können stufenweise in wasserstoffärmere Verbindungen und schliesslich in Benzolcarbonsäuren verwandelt werden (durch Erhitzen mit Brom auf 200°; speciell ausgeführt bei einer Tetrahydro- und einer Hexahydroterephtalsäure; *Einhorn, Willstätter*, A. **280**, 94). Der Uebergang der Hexahydrosäuren in Benzolcarbonsäuren durch die Tetra- und Dihydrosäuren hindurch ist dabei nicht als ein gleichmässig fortschreitender Process zu denken; es findet vielmehr bei Bildung der Benzolcarbonsäuren aus den Dihydrosäuren ein Sprung statt, welcher sich in der plötzlichen Aenderung des chemischen Charakters sowohl als der physikalischen Constanten äussert.

Aus diesen Untersuchungen sind die S. 332 entwickelten Annahmen über die specielle Constitution des Benzolringes in jenen Substanzen hervorgegangen. Zur Aufstellung von Parabindungen in den Benzolcarbonsäuren speciell haben ausserdem noch bei der Oxydation von Hydrophtalsäuren gemachte Beobachtungen geführt (s. A. **269**, 179).

Von **Hydroisophtalsäuren** sind zwei stereoisomere Hexahydrosäuren durch Reduction der Isophtalsäure erhalten worden (A. **276**,

260). Dieselben Säuren entstehen aber auch auf synthetischem Wege aus Derivaten der Fettreihe (s. S. 337). Hierdurch ist aufs Neue bewiesen, dass die Hexahydrobenzolcarbonsäuren nichts anderes als Hexamethylenderivate sind.

Von den Phtalsäuren leiten sich natürlich wieder Substitutionsproducte, z. B. **Di-** und **Tetra-chlor-** und **-bromphtalsäuren** (verwendet in der Eosinindustrie), Nitro-, Amido- und Oxyphtalsäuren, Sulfophtalsäuren etc. **ab.**

Homolog sind die

Homophtalsäuren, $C_6H_4\begin{cases}CH_2—CO_2H\\CO_2H\end{cases}$, ferner die

o-Hydrozimmtcarbonsäure, $C_6H_4\begin{cases}CH_2—CH_2—CO_2H\\CO_2H\end{cases}$, welche durch Oxydation des Tetrahydronaphtalins entsteht und welcher eine

o-Zimmtcarbonsäure, $C_6H_4(CO_2H)(CH=CH—CO_2H)$, entspricht.

Phtalonsäure, $C_6H_4(CO_2H)—CO.CO_2H$, Phenylglyoxylcarbonsäure, entsteht durch geeignete Oxydation des Naphtalins mit Permanganat und giebt bei weiterer Oxydation Phtalsäure.

Oxyphtalsäuren.

1. Die sechs **Oxyphtalsäuren,** $C_6H_3(OH)(CO_2H)_2$, haben theoretisches Interesse (s. S. 330).

2. **Dioxyterephtalsäure,** *Hydrochinon-p-dicarbonsäure,* $C_8H_6O_6$, $= C_6H_2(OH)_2(CO_2H)_2$, entsteht als Aethylester aus dem Succinylbernsteinsäureester (s. u.) durch Einwirkung von Brom und aus Dibromacetessigester durch Natriumäthylat. Die freie Säure giebt beim Destilliren Hydrochinon und Kohlensäure und wird durch nascirenden Wasserstoff in Succinylbernsteinsäure übergeführt.

Succinylbernsteinsäure, *p-Dioxydihydro-terephtalsäure,* $C_6H_2.(H_2).(OH)_2(CO_2H)_2$, entsteht als Aethylester durch Einwirkung von Natrium auf Bernsteinsäureäthylester (s. S. 338). Constitution: B. **22**, 2168; **24**, 2687; s. a. A. **211**, 306; **258**, 261. Der **Aethylester** bildet trikline Prismen vom Sm.-P. 126°. Er löst sich in Alkohol zu einer hellblau fluorescirenden Flüssigkeit, die durch Eisenchlorid kirschroth gefärbt wird. Er enthält zwei vertretbare Wasserstoffatome. Die freie Säure geht durch Kohlensäureverlust unter Umlagerung in Chinontetrahydrür oder *Diketohexamethylen,* S. 407, über.

3. Ein Dimethyläther der isomeren Brenzcatechin-o-dicarbonsäure ist die **Hemipinsäure;** ihr Halbaldehyd die **Opiansäure,** die zugehörige Alkoholsäure die **Meconinsäure,** $C_6H_2(O.CH_3)_2(CO_2H)(CH_2.OH)$, — alle aus Narcotin darstellbar und mit der Protocatechusäure nahe verwandt. Zur Constitution der Opiansäure vergl. übrigens B. **19**, 2275.

C. Drei- bis sechsbasische Säuren.

Benzoltricarbonsäuren, $C_6H_3(CO_2H)_3$.

1. **Trimesinsäure** (1:3:5). Aus Mesitylen. 2. **Trimellithsäure** (1:2:4). Aus Colophonium. 3. **Hemimellithsäure** (1:2:3).

Ein Derivat der Trimesinsäure ist die **Phloroglucintricarbonsäure**, *Triketohexamethylentricarbonsäure*, $C_6H_3O_3(CO_2H)_3$. Ihr **Triäthylester** entsteht durch Erhitzen von Natriummalonsäureester, $CHNa(CO_2C_2H_5)_2$ (*Baeyer*, B. 18, 3454). Die daraus durch Verseifung dargestellte freie Säure giebt durch Abspaltung von Kohlensäure Phloroglucin (S. 404).

Benzoltetracarbonsäuren, $C_6H_2(CO_2H)_4$.

1. **Pyromellithsäure**, 2. **Prehnitsäure**, 3. **Mellophansäure**. Diese drei Säuren sind aus Mellithsäure oder Hydroderivaten derselben durch partielle Abspaltung von Kohlensäure dargestellt worden.

4. **Hydrochinon-** und **Chinontetracarbonsäure** s. B. 19, 516.

Benzolpentacarbonsäure, $C_6H(CO_2H)_5$.

Nur eine Modification ist möglich und bekannt.

Benzolhexacarbonsäure, $C_6(CO_2H)_6$.

Mellithsäure, $C_{12}H_6O_{12}$. Vorkommen als Aluminiumsalz, $C_{12}(Al_2)O_{12} + 18H_2O$ (*Honigstein*, gelbe Octaëder), in Braunkohlenlagern. Entsteht durch Oxydation von Holzkohle oder Graphit mit Kaliumpermanganat, sowie neben Pentacarbonsäure durch Erhitzen von Holzkohle mit concentrirter Schwefelsäure. Seideglänzende, feine Nadeln von grosser Beständigkeit.

Kann weder chlorirt, noch nitrirt, noch sulfurirt werden, geht hingegen leicht durch Natriumamalgam in **Hydromellithsäure**, $C_{12}H_{12}O_{12}$, über und liefert beim Destilliren mit Kalk Benzol.

Die seither besprochenen Verbindungen leiten sich von *einem* Molecül Benzol ab, sie enthalten einen Benzolkern. Nun sind weiter *zahlreiche* Verbindungen bekannt, welche *zwei und mehr Benzolkerne* enthalten.

1. Werden zwei Phenylgruppen direct mit einander verbunden, so entsteht Diphenyl, $C_6H_5—C_6H_5$ (Gruppe XXVI).

2. Uebernimmt eine Methylengruppe, d. i. ein Kohlenstoffatom, die Verbindung zweier Phenylgruppen, so resultirt das Diphenylmethan, $C_6H_5–CH_2–C_6H_5$ (Gruppe XXVII).

3. Werden ebenso drei Benzolreste durch Methin verbunden, so entsteht Triphenylmethan, $CH(C_6H_5)_3$ (Gruppe XXVIII).

4. Sodann können Benzolkerne durch zwei oder mehrere Kohlenstoffatome verbunden sein, wie im Dibenzyl, $C_6H_5–CH_2–CH_2–C_6H_5$ (Gruppe XXIX).

Von allen sub 1. bis 4. genannten Kohlenwasserstoffen leiten sich nun wieder Homologe ab; alle (mit Ausnahme des Diphenyls) haben wie das Toluol theils Benzol-, theils Methancharakter (Diphenyl nur Benzolcharakter) und bilden völlig analoge Derivate, wie die Benzolkohlenwasserstoffe im engeren Sinne.

5. Weiter können Benzolkerne derartig sich zusammen gruppiren, dass ihnen je zwei Kohlenstoffatome gemeinsam, dass sie mit diesen gewissermaassen verschmolzen sind (s. u. Naphtalin und Anthracen, Gruppe XXX etc.). Treten so ein Benzol- und ein Tetramethylenring zusammen, so gelangt man zum Inden (Gruppe XXX, Anhang).

6. Auch kann eine solche Verschmelzung zwischen einem Benzolkern und einem gemischten Ringsystem, wie Pyrrol, Furan, Thiophen (siehe Indigo und Cumaron), oder auch zwischen zwei derartigen gemischten Systemen eintreten (s. Thiophten). Vgl. Gruppe XXXII.

XXVI. Diphenylgruppe.

(Siehe Tabelle a. f. S.)

1. **Diphenyl,** $C_{12}H_{10}$ (*Fittig* 1862). Behandelt man Brombenzol in ätherischer Lösung mit Natrium, so vollzieht sich eine der *Fittig*'schen Reaction (S. 340) analoge Synthese von Diphenyl:

$$2\,C_6H_5Br + Na_2 = C_6H_5—C_6H_5 + 2\,NaBr.$$

Diphenyl entsteht ferner beim Durchleiten von Benzoldämpfen durch glühende Röhren und wird so dargestellt. Es ist auch im Steinkohlentheer enthalten. — Grosse, farblose Blätter, in Alkohol und Aether leicht löslich. Sm.-P. 71°, S.-P. 254°.

Diphenyl wird durch Chromsäure *zu Benzoësäure oxydirt*, indem ein Benzolkern bis auf das an den anderen direct gebundene Kohlenstoffatom fortoxydirt wird. Hieraus wie aus seiner Synthese folgt die Constitutionsformel des Diphenyls zu $C_6H_5—C_6H_5$.

Uebersicht.

1. *Diphenyl*, $C_6H_5—C_6H_5$, $= C_{12}H_{10}$

p-Chlordiphenyl . .	$C_{12}H_9Cl$	p-p-Dichlordiphenyl	$C_{12}H_8Cl_2$
o-, p-Nitrodiphenyl .	$C_{12}H_9(NO_2)$	$\left\{\begin{matrix}\alpha = \text{p-p-}\\ \beta = \text{o-p-}\end{matrix}\right\}$ Dinitrodiphenyl	$C_{12}H_8(NO_2)_2$
Amidodiphenyl . .	$C_{12}H_9(NH_2)$	$\left\{\begin{matrix}\text{(p-p-)} = \textit{Benzidin}\\ \text{(o-p-)} = \text{Diphenylin}\end{matrix}\right\}$	$C_{12}H_8(NH_2)_2$
		Carbazol	$\begin{matrix}C_6H_4\\ \dot{C}_6H_4\end{matrix}\!\!>\!N$
Diphenylol	$C_{12}H_9(OH)$	Diphenole	$C_{12}H_8(OH)_2$
		Diphenylenoxyd . .	$\begin{matrix}C_6H_4\\ \dot{C}_6H_4\end{matrix}\!\!>\!O$
Cyandiphenyl . . .	$C_{12}H_9(CN)$	Dicyandiphenyl . .	$C_{12}H_8(CN)_2$
Diphenylcarbonsäure	$C_{12}H_9(CO_2H)$	*Diphenyldicarbons.*	$C_{12}H_8(CO_2H)_2$

2. Phenyltolyle, $C_6H_5—C_6H_4 . CH_3$,
3. Ditolyle, $C_6H_4(CH_3)—C_6H_4(CH_3)$,
4. Diphenylbenzol, $C_6H_4(C_6H_5)_2$,
5. Triphenylbenzol, $C_6H_3(C_6H_5)_3$ etc.

Derivate des Diphenyls.

Siehe Uebersicht, und *Schultz*, A. **207**, 311.

Das Diphenyl ist in ähnlicher Weise wie das Benzol Mutterkohlenwasserstoff für eine ausgedehnte Reihe von Derivaten.

Schon der Eintritt *eines* Substituenten bedingt *Isomerien*, da derselbe zu der Verbindungsstelle der beiden Benzolreste in o-, m- und p-Stellung treten kann. Um so mehr können isomere Biderivate des Diphenyls existiren, und zwar sowohl o-o-, p-p- etc. wie o-p-etc.-Verbindungen. Die *Constitution* derselben ist durch Synthese oder auch aus den bei der Oxydation entstehenden Producten zu erschliessen. Ein gechlortes Diphenyl, $C_{12}H_8Cl$, welches durch Oxydation mit Chromsäure p-Chlorbenzoësäure liefert, ist z. B. offenbar p-Chlordiphenyl.

Die Substituenten nehmen mit Vorliebe die Para-Stellung, bei Biderivaten die p-p- (und in geringerem Maasse auch o-p-) Stellung ein.

Benzidin, *Di-p-Diamidodiphenyl*, $\begin{matrix}C_6H_4.NH_2\\ \dot{C}_6H_4.NH_2\end{matrix}$, $= C_{12}H_8(NH_2)_2$ (*Zinin* 1845). Entsteht aus dem Di-p-dinitrodiphenyl (dem directen Nitrirungsproduct des Diphenyls) durch Reduction; ferner durch Einwirkung von Säuren auf Hydrazobenzol (unter molecularer Umlagerung des letzteren, neben Diphenylin, s. u.)

$$C_6H_5—NH—NH—C_6H_5 = NH_2—C_6H_4—C_6H_4—NH_2;$$

demgemäss auch direct aus Azobenzol beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure. Farblose, seideglänzende, in heissem Wasser und Alkohol leicht lösliche Blättchen; Sm.-P. 122°; sublimirbar.

Zweiwerthige Base, die durch die Schwerlöslichkeit ihres Sulfates, $C_{12}H_8(NH_2)_2 . SO_4H_2$, in Wasser, wie durch verschiedene Farbreactionen charakterisirt ist.

Das Benzidin besitzt wie einige homologe und analoge Basen (o-Tolidin, o-Dianisidin etc.) für die Farbstoffindustrie grosse Wichtigkeit, da es durch Diazotiren und Paaren mit Naphtylamin- oder Naphtolsulfosäuren etc. Azofarbstoffe liefert, welche ungebeizte Baumwolle direct zu färben vermögen („*substantive*" Farbstoffe). Zu diesen gehört das mittelst Naphthionsäure dargestellte **Congo** und das mittelst Salicylsäure dargestellte **Chrysamin G.**

Das isomere **Diphenylin** entsteht aus o-p-Dinitrodiphenyl, und als Nebenproduct bei der Darstellung des Benzidins aus Azobenzol. Nadeln, Sm.-P. 45°. Sein Sulfat ist leicht löslich.

Carbazol, $C_{12}H_9N$, $= \begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} > NH$, das Imid des Diphenyls, ist im Steinkohlentheer (wie im Rohanthracen) enthalten. Es entsteht z. B. beim Destilliren von o-Amidodiphenyl über schwach glühenden Kalk, sowie beim Ueberhitzen der Dämpfe von Diphenylamin (wie Diphenyl aus Benzol):

$$(C_6H_5)_2NH = (C_6H_4)_2NH + H_2.$$

Farblose Blättchen, in kaltem Alkohol wenig löslich, Sm.-P. 238°. Destillirt unzersetzt und ist durch grosse Sublimationsfähigkeit ausgezeichnet. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe; bildet eine Acetyl-, eine Nitroverbindung etc. Der Stickstoff steht in Diorthostellung; es erscheint daher wie das Indol (Umwandlung in Indol: B. **26**, 2006) als ein Pyrrolderivat (s. d.) und besitzt in der That überraschende Analogien mit Pyrrol (B. **21**, 3299). Ist überführbar in

p-Diamidocarbazol, $C_{12}H_7N(NH_2)_2$; Constitut. B. **25**, 128; aus diesem entsteht durch Paarung mit Salicylsäure der substantive Farbstoff „**Carbazolgelb**".

Benzidin-mono-, di- etc. **-sulfosäuren,** z. B. $C_{12}H_6(NH_2)_2(SO_3H)_2$, sind z. Th. technisch von Interesse, desgl. das durch geeignete Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzidin entstehende

Benzidinsulfon, $C_{12}H_6(NH_2)_2(SO_2)$, und **Sulfosäuren** desselben.

Die **Dioxydiphenyle,** $C_{12}H_8(OH)_2$, von denen vier isomere Modificationen bekannt sind, entstehen theils aus Benzidin durch Diazotirung, theils aus Diphenyldisulfosäure durch Kalischmelze, endlich aus Phenol durch Schmelzen mit Kali oder Oxydation mit Permanganat (Wasserstoffabspaltung unter Verknüpfung zweier Benzolreste).

Diphenylenoxyd, $\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_6H_4 \end{matrix} > O$, durch Destillation von Phenol mit Bleioxyd erhalten; vgl. a. B. **25**, 2745. Unzersetzt destillirende Blättchen.

Hexaoxydiphenyl, $C_{12}H_4(OH)_6$, silberglänzende Blättchen, in Kali mit schön blauvioletter Farbe löslich, ist die Muttersubstanz des **Coerulignons**, *Cedrirets*, $C_{16}H_{16}O_6$, welches bei der Reinigung von rohem Holzessig mit chromsaurem Kali entsteht und aus dem Dimethylpyrogallol des Buchenholztheers (S. 404) durch Oxydation mit Ferricyankalium resultirt. Stahlblaue, feine Nadeln, in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe löslich. Geht durch Zinn und Salzsäure in **Hydrocoerulignon**, gleich *Tetramethylhexaoxydiphenyl* über, welches durch Erhitzen mit Salzsäure in Chlormethyl und Hexaoxydiphenyl gespalten wird (*Liebermann*).

Carbonsäuren des Diphenyls entstehen 1) aus den zugehörigen Cyaniden, welche ihrerseits aus Sulfosäuren des Diphenyls durch Destillation mit Cyankalium erhalten werden; so die **Diparadiphenyldicarbonsäure**, $C_{12}H_8(CO_2H)_2$, ein in Wasser, Alkohol und Aether unlösliches, weisses Pulver; 2) durch Oxydation von Phenanthren und ähnlichen Verbindungen, z. B. **Diphensäure**, $\begin{matrix}C_6H_4 . CO_2H\\C_6H_4 . CO_2H\end{matrix}$, eine Di-ortho-Verbindung, in genannten Lösungsmitteln leicht lösliche Nadeln oder Blättchen, Sm.-P. 229°. Sie sind zweibasische Säuren, die durch Erhitzen mit Natronkalk in Diphenyl übergehen.

2. Die *Homologen* des Diphenyls sind wie letzteres mittelst der *Fittig*'schen Reaction erhalten worden.

Analog dem Benzidin ist das aus o-Nitrotoluol (Azotoluol) darstellbare

o-Tolidin, $C_{12}H_6(CH_3)_2(NH_2)_2$, Sm.-P. 128°, dessen Diazoverbindung sich mit Naphthionsäure zum rothen, substantiven Farbstoff **Benzopurpurin 4 B** vereinigt. In analoger Weise leitet sich von dem

Dianisidin oder *o-Dimethoxybenzidin*, $C_{12}H_6(O . CH_3)_2(NH_2)_2$, durch Combination mit α-Naphtol-α-sulfosäure (s. d.) das **Benzazurin G**, ein blauer, substantiver Farbstoff, ab.

Anhang.

Bei Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von p-Dibrombenzol und Brombenzol entsteht **Diphenylbenzol**, $C_6H_4(C_6H_5)_2$. Flache Nadeln, Sm.-P. 205°; oxydirbar zu Diphenylmonocarbonsäure und Terephtalsäure.

Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in Acetophenon, $C_6H_5 . CO . CH_3$, entsteht, analog der Mesitylenbildung aus Aceton, **Triphenylbenzol**, $C_6H_3(C_6H_5)_3$ (1 : 3 : 5). Rhombische Tafeln.

Dithiënyl, $(C_4H_3S)_2$, ist das Analogon des Diphenyls in der Thiophenreihe. Vgl. B. 27, 1741.

XXVII. Diphenylmethangruppe.

Uebersicht.

$(C_6H_5)_2{=}CH_2$ *Diphenylmethan*	$(C_6H_5)_2{=}CH.OH$ Benzhydrol	$(C_6H_5)_2{=}CO$ *Benzophenon*
$(C_6H_5)_2{=}CH{-}CH_3$ Diphenyläthan		
$C_6H_5)_2{=}CH{-}CO_2H$ Diphenylessigsäure	$(C_6H_5)_2{=}C(OH){-}CO_2H$ Benzilsäure	
$H_5{-}CH_2{-}C_6H_4{-}CH_3$ *Tolylphenylmethane*	$C_6H_5{-}CH(OH){-}C_6H_4{-}CH_3$ Tolylphenylcarbinole	$C_6H_5{-}CO{-}C_6H_4{-}CH_3$ Tolylphenylketone
$H_5{-}CH_2{-}C_6H_4{-}CO_2H$ enzylbenzoësäuren etc.	$C_6H_5{-}CH(OH){-}C_6H_4{-}CO_2H$ Benzhydrylbenzoësäuren	$C_6H_5{-}CO{-}C_6H_4{-}CO_2H$ *Benzoylbenzoësäuren*
$C_6H_4{>}CH_2$ C_6H_4 Fluoren	$C_6H_4{>}CH.OH$ C_6H_4 Fluorenalkohol	$C_6H_4{>}CO$ C_6H_4 Diphenylenketon

Das Diphenylmethan leitet sich vom Methan ab durch Eintritt zweier Phenylgruppen, so wie das Toluol durch den einer solchen. Es ist daher dem letzteren Kohlenwasserstoff in den meisten Beziehungen durchaus ähnlich. Nur enthält es keine CH_3-gruppe mehr und kann daher durch Oxydation keine Säure (mit gleich vielen Kohlenstoffatomen) geben; durch Sauerstoffeintritt entstehen Benzhydrol und Benzophenon. Sobald aber weitere Kohlenstoffatome hinzutreten, wiederholen sich dieselben Verhältnisse wie beim Toluol, Xylol etc., und aus den entstandenen Homologen können die mannigfaltigsten Säuren, Alkoholsäuren, Ketonsäuren etc., hervorgehen.

Bildung von Diphenylmethan und seinen Derivaten:

1. Durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzol unter Vermittelung von Zinkstaub (*Zincke*, A. 159, 374) oder Aluminiumchlorid (*Friedel-Crafts*) entsteht Diphenylmethan:

$$C_6H_5{-}CH_2Cl + C_6H_6 = C_6H_5{-}CH_2{-}C_6H_5 + HCl.$$

Statt Benzol können auch dessen Homologe, sowie Phenole und tertiäre Amine in Anwendung kommen.

In analoger Weise entsteht Diphenylmethan direct durch Einwirkung von Methylenchlorid, CH_2Cl_2, auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium:

$$CH_2Cl_2 + 2\,C_6H_6 = CH_2(C_6H_5)_2 + 2\,HCl.$$

2. Durch Einwirkung von Fettaldehyden, wie Aldehyd oder Formaldehyd, auf Benzol etc. bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure entstehen Diphenylmethankohlenwasserstoffe (*Baeyer*, B. **6**, 221):

$$CH_3{-}CHO + 2\,C_6H_6 = CH_3{-}CH(C_6H_5)_2 + H_2O.$$

Diphenyläthan

Aldehyd und Formaldehyd werden hierbei in Form von Paraldehyd, resp. Methylal (S. 144) verwendet. Formaldehyd selbst condensirt sich mit Anilin zu Diamido-, mit Dimethylanilin zu Tetramethyldiamidodiphenylmethan (s. d.). Weiteres s. a. B. **27**, 2321.

Aromatische Aldehyde erzeugen Triphenylmethanderivate (S. 455).

2ª. Analog treten aromatische Alkohole mit Benzol und Schwefelsäure in Reaction (*V. Meyer*):

$$C_6H_5{-}CH_2.OH + C_6H_6 = C_6H_5{-}CH_2{-}C_6H_5 + H_2O.$$

Aehnliche Reactionen sind auch mittelst Ketonen, Aldehydsäuren und Ketonsäuren einerseits, Phenol und tertiären Anilinen andererseits ausgeführt worden.

3. Durch Einwirkung von Benzoësäure auf Benzol bei Gegenwart von P_2O_5 entsteht Benzophenon (*Merz*, B. **6**, 536):

$$C_6H_5{-}CO.OH + C_6H_6 = C_6H_5{-}CO{-}C_6H_5 + H_2O.$$

4. Durch Erhitzen der gemischten Kalksalze aromatischer Säuren entstehen Benzophenon resp. analoge Ketone (nach der allgemeinen Bildungsweise 2. der Ketone, S. 148), so aus benzoësaurem Kalk für sich Benzophenon:

$$C_6H_5.CO_2ca + C_6H_5.CO_2.ca = C_6H_5.CO.C_6H_5 + CO_3Ca.$$

5. Durch Einwirkung von Benzoylchlorid, $C_6H_5CO.Cl$, etc. auf Benzol etc. unter Vermittelung von Aluminiumchlorid entstehen gleichfalls Ketone (*Friedel-Crafts* u. *Ador*, B. **10**, 1854):

$$C_6H_5.CO.Cl + C_6H_6 = C_6H_5.CO.C_6H_5 + HCl.$$

Auch hier (und bei 3) können statt der Benzolkohlenwasserstoffe Phenole (besser Phenoläther) oder tertiäre Amine verwendet werden.

5ª. Da die Säurechloride aus Benzolen, Phosgen und Chlorzink entstehen, so können statt ihrer unter den geeigneten Bedingungen aus diesen Agentien sich *direct* Ketone bilden.

6. Die obigen Ketone werden, wie stets, durch Destillation über Zinkstaub, durch Erhitzen mit Jodwasserstoff und Phosphor etc. (s. S. 45) in die zugehörigen Kohlenwasserstoffe verwandelt.

1. **Diphenylmethan,** $(C_6H_5)_2CH_2$, wird aus Benzylchlorid, Benzol und Chloraluminium dargestellt (vgl. B. **27**, 3238). Weisse Nadeln, Sm.-P. 26°. In Alkohol und Aether leicht löslich; riecht angenehm orangenartig und siedet unzersetzt bei 262°.

Bildet Nitro-, Amido- und Oxyderivate.

p-Diamidodiphenylmethan, $CH_2(C_6H_4NH_2)_2$, wird erhalten durch Erhitzen von Anhydroformaldehydanilin, $C_6H_5 \cdot N = CH_2$ (s. d.) mit Anilin und Anilinsalz. Silberglänzende Blättchen, Sm.-P. 87°; kann zur Fuchsin-Darstellung (s. d.) dienen.

Durch Erhitzen von Diphenylmethan mit Brom erhält man **Diphenylbrommethan,** $(C_6H_5)_2CHBr$, welches mit Wasser bei 150° in

Benzhydrol, *Diphenylcarbinol*, $(C_6H_5)_2CH.OH$, übergeht. Letzteres entsteht auch aus Benzophenon durch Natriumamalgam oder Erhitzen mit Aethylalkohol auf 300°, wobei Aldehyd gebildet wird. Seideglänzende Nadeln. Besitzt durchaus den Charakter eines secundären Alkohols, bildet also Ester, Amin etc. und ist leicht oxydirbar zum zugehörigen Keton, dem Benzophenon.

Tetramethyldiamidobenzhydrol, $CH(OH)[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, entsteht u. a. durch Reduction des entsprechenden Ketons (s. u.). Farblose Prismen, in Eisessig mit intensiv blauer Farbe löslich. Dient zu vielen Farbstoffsynthesen.

Benzophenon, *Diphenylketon*, $(C_6H_5)_2CO$, wird durch Destillation von benzoësaurem Kalk (*Peligot* 1834) dargestellt, und entsteht auch direct durch Oxydation des Diphenylmethans mit Chromsäure. Es ist das einfachste rein aromatische Keton und zeigt vollkommenen Ketoncharakter, ist also reducirbar zu Benzhydrol, bildet mit Phosphorpentachlorid ein Dichlorid, $(C_6H_5)_2C:Cl_2$, verbindet sich mit Phenylhydrazin etc.

Es ist ausgezeichnet durch seinen Dimorphismus, indem es entweder in grossen rhombischen Prismen, Sm.-P. 49° (stabil), oder in Rhomboëdern, Sm.-P. 27° (labil), krystallisirt. S.-P. 297°. Schmelzendes Kali zersetzt es zu Benzoësäure und Benzol.

Unter seinen Derivaten ist zu erwähnen das **p-Diamidobenzophenon,** $CO(C_6H_4 \cdot NH_2)_2$, welches aus Fuchsin durch Kochen mit Salzsäure entsteht. Sm.-P. 237°. Seine Tetramethylverbindung, **Tetramethyldiamidobenzophenon,** $CO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$, entsteht durch Einwirkung von Phosgen auf Dimethylanilin:

$$COCl_2 + 2\,C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2 = CO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2 + 2\,HCl.$$

Die Parastellung der Amidogruppen ist besonders nachgewiesen.

Es steht in naher Beziehung zu Farbstoffen, indem es durch weitere Behandlung mit Dimethylanilin in Methylviolett (s. d.), durch Einwirkung von Ammoniak in **Auramin** (schöner gelber Farbstoff) und durch Amine in Derivate desselben übergeht (B. **20**, 3260).

p-Dioxybenzophenon, $[C_6H_4(OH)]_2CO$, entsteht u. a. bei der Zersetzung complicirterer Farbstoffe (Rosanilin, Aurin) durch Erhitzen mit Wasser oder Alkalien. Kann synthetisch aus Anisaldehyd erhalten werden (B. **14**, 328) und enthält daher die Hydroxyle in Parastellung; s. ferner B. **24**, 1340. — Ein Derivat des *o-Dioxybenzophenons* ist das

Diphenylenketonoxyd, *Xanthon*, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}>C_6H_4$ (*Graebe*, A. **254**, 265), welches aus Phenylsalicylsäure (S. 434) leicht durch Wasserabspaltung mittelst conc. Schwefelsäure entsteht. Seine Dioxyverbindung ist das **Euxanthon,** $(HO)C_6H_3<\begin{matrix}CO\\O\end{matrix}>C_6H_3(OH)$, welches aus einer gelben Malerfarbe, Indischgelb, „Piuri", dargestellt und auch synthetisch erhalten worden ist. Hellgelbe Nadeln. Sm.-P. 240°.

Ein **Trioxybenzophenon**, *Alizaringelb C*, wird durch Condensation von Pyrogallol und Benzoësäure mittelst Chlorzink erhalten. Gelber, Beizen färbender Farbstoff (ähnlich verwendbar wie Alizarin). B. **24**, R. 378; **24**, 967.

Homologe des Diphenylmethans; Fluoren.

2. **Diphenyläthan,** $(C_6H_5)_2CH—CH_3$ („unsymmetrisches"; siehe S. 464), wird aus Benzol und Paraldehyd nach S. 450, 2. gewonnen. Unzersetzt siedende Flüssigkeit. Von ihm leitet sich ab die

Benzilsäure, *Diphenylglycolsäure*, $(C_6H_5)_2=C(OH)—CO_2H$, welche aus Benzil (S. 465) beim Schmelzen mit Kali (durch moleculare Umlagerung) entsteht. Nadeln oder Prismen, in conc. Schwefelsäure mit blutrother Farbe löslich. Wird durch Jodwasserstoff reducirt zu

Diphenylessigsäure, $(C_6H_5)_2=CH—CO_2H$ (Nadeln oder Blättchen), welche ihrerseits synthetisch aus Phenylbromessigsäure, $C_6H_5—CHBr—CO_2H$, Benzol und Zinkstaub nach Bildungsweise 1., S. 449, erhalten worden ist (*Constitutionsbeweis*). Durch Oxydation bilden beide Substanzen Benzophenon; es wird also wie in den einfacheren Fällen aller Kohlenstoff abgespalten, welcher nicht mit den Benzolkernen direct verbunden ist.

3. **Tolylphenylmethane,** $C_6H_5—CH_2—C_6H_4—CH_3$. Von diesen entstehen die p- und o-Verbindung aus Benzylchlorid und Toluol nach S. 449. Sie liefern bei der Oxydation die entsprechenden Tolylphenylketone und dann die Benzoylbenzoësäure (s. u.).

Tolylphenylketone, $C_6H_5—CO—C_6H_4—CH_3$ (s. d. Uebersicht S. 449). Darstellung: s. o. Von der p-Verbindung existiren zwei stereoisomere **p-Tolylphenylketoxime,** deren Untersuchung zum Ausbau der Lehre von der Stickstoffisomerie wesentlich beigetragen hat (s. S. 154 u. *Hantzsch*, B. **23**, 2325, 2776):

(I) $CH_3—C_6H_4—\underset{\underset{N—OH}{\|}}{C}—C_6H_5$ und (II) $C_6H_5—\underset{\underset{N—OH}{\|}}{C}—C_6H_4—CH_3$.

Sie geben bei der *Beckmann*'schen Umlagerung (Behandeln mit in Eisessig und Essigsäureanhydrid gelöstem Salzsäuregas, oder in Aetherlösung mit Phosphorpentachlorid und darauf mit Wasser, vgl. B. **20**, 2581; **24**, 52, 4028; **27**, 300) *structurisomere Säureanilide*, und zwar das stabile anti-Tolylphenylketoxim, (Formel I), *Toluylanilid*, $CH_3—C_6H_4—CO—NHC_6H_5$ (spaltbar in Toluylsäure und Anilin), das labile syn-Tolylphenylketoxim, (Formel II), dagegen *Benztoluidid*, $C_6H_5—CO—NHC_6H_4CH_3$ (spaltbar in Benzoësäure und Toluidin), neben Toluylanilid, da es sich unter den Reactionsbedingungen zum Theil in die Anti-modification verwandelt.

Benzoylbenzoësäuren, $C_6H_5—CO—C_6H_4—CO_2H$ (B. **6**, 907). Unter diesen ist die o-Säure (Sm.-P. 127°) z. B. auch synthetisch durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid darstellbar. Sie sind zu Benzhydrylbenzoësäuren (-Anhydrid) resp. Benzylbenzoësäuren (s. Uebersicht) reducirbar. Durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid auf 180° liefert die o-Säure Anthrachinon, wie denn überhaupt vom o-Tolylphenylmethan und -keton aus verschiedene Uebergänge zur Anthracenreihe (s. d.) führen.

4. **Fluoren**, *Diphenylenmethan*, $\begin{matrix}C_6H_4\\C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!CH_2$, steht zum Diphenylmethan in gleicher Beziehung wie Carbazol (S. 447) zum Diphenylamin. Es ist ein Diphenyl- und gleichzeitig ein Methanderivat. Im Steinkohlentheer enthalten. Bildet sich beim Durchleiten von Diphenylmethan durch glühende Röhren (wie Diphenyl aus Benzol), und aus Diphenylenketon durch glühenden Zinkstaub. Farblose, violett fluorescirende Blättchen; Sm.-P. 113°, S.-P. 295°. Das zugehörige Keton, **Diphenylenketon**, $C_{12}H_8:CO$ (gelbe Prismen, Sm.-P. 84°), wird u. a. durch Erhitzen von Phenanthrenchinon mit Kalk erhalten, durch nascirenden Wasserstoff in **Fluorenalkohol** (S. 449; farblose Blätter, Sm.-P. 153°) und durch schmelzendes Kali in Diphenylcarbonsäure, $C_6H_5—C_6H_4—CO_2H$, übergeführt.

5. **Tolylphenyläthan**, $(C_6H_5)(C_7H_7)CH—CH_3$, entsteht durch Condensation von Styrol mit Toluol (B. **24**, 2785). In analoger Weise condensirt sich Styrol mit Phenolen (B. **25**, 3889).

XXVIII. Triphenylmethangruppe.

Durch dreimaligen Eintritt von Phenyl in das Methan entsteht das Triphenylmethan, $CH(C_6H_5)_3$, dem auch wieder Homologe, z. B. Tolyldiphenylmethan, $CH\!<\!\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\C_6H_4.CH_3\end{matrix}$, Ditolylphenylmethan, $CH\!<\!\begin{matrix}(C_6H_5)\\(C_6H_4.CH_3)_2\end{matrix}$, etc. correspondiren.

Diese Kohlenwasserstoffe sind von besonderem Interesse als Muttersubstanzen ausgedehnter Reihen von Farbstoffen.

Ihre **Bildung** erfolgt in analoger Weise wie die der Diphenylmethanderivate durch Vermittelung von Zinkstaub oder Aluminiumchlorid bei Anwendung chlorhaltiger, durch Vermittelung von Phosphorsäureanhydrid bei Verwendung sauerstoffhaltiger Verbindungen.

So entsteht das Triphenylmethan:

1. aus Benzalchlorid und Benzol:

$$C_6H_5.CHCl_2 + 2\,C_6H_6 = C_6H_5.CH(C_6H_5)_2 + 2\,HCl;$$

1a. aus Benzaldehyd, Benzol und Chlorzink (s. S. 450);

2. aus Chloroform und Benzol durch Aluminiumchlorid:

$$3\,C_6H_6 + CHCl_3 = CH(C_6H_5)_3 + 3\,HCl;$$

3. aus Benzhydrol (S. 451) und Benzol:

$$(C_6H_5)_2:CH.OH + C_6H_6 = (C_6H_5)_2:CH.(C_6H_5) + H_2O.$$

Aus Benzaldehyd und Dimethylanilin entsteht die Leukobase des Bittermandelölgrüns (S. 456):

$$C_6H_5.CHO + 2\,C_6H_5.N(CH_3)_2 = C_6H_5.CH:[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2 + H_2O.$$

Durch Verwendung von anderen Aminbasen, sowie von Phenolen wird eine Reihe verwandter Verbindungen (oft Farbstoffe) dargestellt, wobei man die Wasserabspaltung durch Chlorzink, concentrirte Schwefelsäure oder wasserfreie Oxalsäure erleichtert.

---

1. **Triphenylmethan,** $C_{19}H_{16}$, $= CH(C_6H_5)_3$ (*Kekulé* und *Franchimont*, B. 5, 906). Aus Chloroform und Benzol darstellbar (*Friedel-Crafts*; vgl. A. 194, 252; Nebenproduct Diphenylmethan); desgl. aus Paraleukanilin, $C_{19}H_{13}(NH_2)_3$, durch Diazotirung (Eliminirung der Amidogruppen, *E.* u. *O. Fischer*). Schöne, weisse Prismen, in kaltem Alkohol schwer, in heissem, wie in Aether und Benzol leicht, in Wasser nicht löslich. Sm.-P. 93°, S.-P. 359°.

Krystallisirt aus Benzol mit einem Molecül „Krystallbenzol", eine bei vielen Triphenylmethanderivaten zu beobachtende Erscheinung. Durch Behandeln des Triphenylmethans mit Brom wird das Methanwasserstoffatom gegen Brom ausgetauscht unter Bildung von

Triphenylmethanbromid, $(C_6H_5)_3.CBr$, welches beim Kochen mit Wasser in

Triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_3C.(OH)$, übergeht. Glänzende Prismen, Sm.-P. 159°, unzersetzt destillirbar. Kann auch direct aus Triphenylmethan durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung dargestellt werden.

Rauchende Salpetersäure wirkt auf Triphenylmethan ein unter Bildung von **Trinitro-triphenylmethan**, $(C_6H_4 . NO_2)_3CH$ (gelbe Schuppen), welches durch Chromsäure in

Trinitrotriphenylcarbinol, $(C_6H_4 . NO_2)_3C(OH)$, übergeführt wird. Letzteres giebt bei der Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig Pararosanilin, $(C_6H_4 . NH_2)_3C . OH$, ersteres Paraleukanilin (S. 457).

2. **Tolyldiphenylmethane**, $(C_6H_5)_2 : CH . C_6H_4(CH_3)$. Auch von diesen leiten sich Farbstoffe ab, besonders von **m-Tolyldiphenylmethan** (CH_3 zum Methankohlenstoffatom in Metastellung), welches aus dem gewöhnlichen Leukanilin (S. 457) durch Diazotirung darstellbar ist. Kleine Prismen, Sm.-P. 59,5°.

Triphenylmethanfarbstoffe.

Unter den Derivaten des Triphenylmethans und Tolyldiphenylmethans sind besonders interessant diejenigen, welche aus ihnen durch Eintritt von Amid, Hydroxyl oder Carboxyl hervorgehen. Der Eintritt von drei Amid- oder Hydroxylgruppen führt sie in die Leukoverbindungen von z. Th. sehr wichtigen Farbstoffen über.

Zwei Amidogruppen sind zur Entwickelung des vollen Farbstoffcharakters nur dann genügend, wenn die Amidwasserstoffatome gegen Alkoholradicale ersetzt sind; eine Amidogruppe ist zu genanntem Zweck nicht ausreichend (s. u. p-Amidotriphenylmethan).

Man unterscheidet die Gruppen:

1. des Diamido-triphenylmethans (Bittermandelölgrüngruppe);
2. des Triamido-triphenylmethans (Rosanilingruppe);
3. des Trioxy-triphenylmethans (Auringruppe);
4. der Triphenylmethancarbonsäure (Eosingruppe).

Leukobasen oder **Leukoverbindungen** von Farbstoffen nennt man Substanzen, welche durch Reduction der Farbstoffe (unter Addition von meist 2 Atomen Wasserstoff) entstehen, im Gegensatz zu letzteren ungefärbt sind und durch Oxydation wieder in sie übergeführt werden.

Alle Farbstoffe der Triphenylmethangruppe, ferner Indigo, Methylenblau, Safranin etc. sind im Stande, solche Leukoverbindungen zu bilden. Als Reductionsmittel dienen meist Zink und Salzsäure, Zinnchlorür oder Schwefelammonium.

Die Rückoxydation der Leukoverbindungen erfolgt häufig schon rapid durch den Sauerstoff der Luft (Indigweiss, Leukomethylenblau),

in der Triphenylmethangruppe langsamer und oft minder glatt. Leukobittermandelölgrün geht leicht durch Bleisuperoxyd in saurer Lösung, Leukanilin durch Erhitzen mit Chloranil in alkoholischer Lösung, oder beim Erhitzen des salzsauren Salzes für sich oder mit concentrirter Arsensäurelösung oder mit Metalloxyden (wie Eisenoxydhydrat) in die zugehörige Farbbase über.

1. (Amido- und) Diamidotriphenylmethan-gruppe.

p-Amidotriphenylmethan ist synthetisch durch Condensation von p-Nitrobenzaldehyd mit Benzol und nachfolgende Reduction, sowie aus Benzhydrol und Anilin darstellbar. Grosse Prismen, Sm.-P. 84°. Das zugehörige **Carbinol** ist farblos, seine Salze roth; dieselben färben die thierische Faser nicht.

p-Diamidotriphenylmethan, $C_6H_5-CH(C_6H_4.NH_2)_2$. Wird durch Einwirkung von Chlorzink (oder von rauchender Salzsäure) auf ein Gemisch von Benzaldehyd und Anilinsulfat (-chlorid) dargestellt:

$$C_6H_5.CHO + 2\,C_6H_5NH_2 = C_6H_5.CH:(C_6H_4.NH_2)_2 + H_2O.$$

Glänzende Prismen. Die farblosen Salze liefern durch Oxydation einen unbeständigen, blauvioletten Farbstoff (Benzalviolett). Durch Methylirung geht die Base über in

Tetramethyl-di-p-amidotriphenylmethan, *Leukomalachitgrün*, $C_6H_5-CH=[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$, welches durch Erhitzen von Benzaldehyd und Dimethylanilin mit Chlorzink, Phosphoroxychlorid oder entwässerter Oxalsäure dargestellt wird (S. 454; *O. Fischer* A. **206**, 103). Weisse Blättchen oder Prismen. Bildet als zweiwerthige Base farblose Salze und wird langsam an der Luft, sofort in schwefelsaurer Lösung durch Bleisuperoxyd in

Tetramethyldiamidotriphenylcarbinol,

$C_6H_5.C(OH)-[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$ (resp. dessen Sulfat), übergeführt. Die freie Base wird durch Fällen ihrer Salze mit Alkali erhalten. Sie bildet farblose Nadeln und löst sich in der Kälte in Säure farblos auf, beim Erwärmen aber tritt die intensiv grüne Färbung der Salze hervor (Erklärung s. S. 459).

Das Chlorzinkdoppelsalz resp. Oxalat dieser Base bilden den werthvollen Farbstoff **Bittermandelölgrün** (*Malachitgrün*, *Victoriagrün*), in Wasser leicht lösliche, grüne Tafeln. Derselbe ist auch direct durch Erhitzen von Benzotrichlorid mit Dimethylanilin und Chlorzink darstellbar (*Doebner*).

Das **Brillantgrün** ist die correspondirende Aethylverbindung.

Ferner kennt man Diäthyl*dibenzyl*-etc.-verbindungen, deren Sulfosäuren werthvolle Säurefarbstoffe sind: **Säuregrün** etc.

Verwendet man statt Benzaldehyd o-, m- oder p-Nitrobenzaldehyd, so erhält man Nitroderivate des (Leuko-) Malachitgrüns.

Das diesen analoge **p-Nitrodiamidotriphenylmethan**, $C_6H_4(NO_2)—CH(C_6H_4 . NH_2)_2$, kann man aus p-Nitrobenzaldehyd, Anilinsulfat und Schwefelsäure darstellen. *Es geht durch Reduction in Paraleukanilin über.* Durch Reduction der isomeren m- und o-Verbindungen entstehen Isomere des Leukanilins [Pseudo- und Ortholeukanilin], welche durch Oxydation violette und braune Farbstoffe liefern.

2. Rosanilingruppe.

Das Fuchsin wurde zuerst 1856 von *Natanson*, kurz darauf von *A. W. Hofmann* (bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Anilin) erhalten, und 1859 zuerst technisch gewonnen. Die wissenschaftlichen Untersuchungen *A. W. Hofmann's* datiren von 1861 an. Die chemische Constitution wurde durch *Emil* und *Otto Fischer* (1878, A. **194**, 242) aufgeklärt (s. a. *Caro* u. *Graebe*, B. **11**, 1116).

Die Rosanilinfarbstoffe leiten sich theils vom Triphenylmethan, theils vom m-Tolyldiphenylmethan ab; im ersteren Falle bezeichnet man sie als Paraverbindungen („Pararosanilin", weil aus Anilin und Paratoluidin dargestellt; „Pararosolsäure").

Paraleukanilin, $C_{19}H_{19}N_3$, und **Leukanilin**, $C_{20}H_{21}N_3$, entstehen durch Reduction der zugehörigen Trinitroverbindungen, sowie der entsprechenden Farbstoffbasen, des Pararosanilins resp. Rosanilins (ersteres auch durch die des p-Nitrodiamidotriphenylmethans). Die freien Leukobasen werden aus ihren Salzen durch Ammoniak als weisse oder röthliche, flockige Niederschläge gefällt und krystallisiren in farblosen Nadeln oder Blättchen vom Sm.-P. 203° resp. 100°. Sie bilden als dreiwerthige Basen farblose, krystallisirbare Salze.

Pararosanilin, $C_{19}H_{19}N_3O$, und **Rosanilin**, $C_{20}H_{21}N_3O$, sind die den Fuchsinfarbstoffen zu Grunde liegenden Basen.

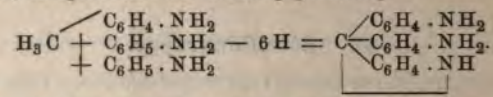
Darstellung. In der Technik wird zur Fuchsindarstellung entweder ein Gemenge von Anilin mit p- (und o-) Toluidin durch syrupförmige Arsensäure oxydirt, oder ein Gemisch von Nitrobenzol mit Anilin und Toluidin unter Zusatz von Eisen und Salzsäure erhitzt (*Coupier*). Statt des Nitrobenzols kann auch Nitrotoluol Anwendung finden.

Statt der Arsensäure können zur Oxydation auch dienen: Zinnchlorid, Quecksilberchlorid oder -nitrat u. s. f.

Lässt man in dem Oxydationsgemisch das o-Toluidin weg, so entsteht Pararosanilin, bei Anwesenheit jener Base aber Rosanilin.

Reines Anilin, für sich oxydirt, bildet gar *kein Fuchsin*, sondern indulinartige Producte (s. Indulin).

Es erklärt sich dies dadurch, dass zur Fuchsinbildung ein Kohlenstoffatom erforderlich ist, welches die Bindung der Benzolkerne übernimmt („Methankohlenstoff"); bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Anilin stammt es vom ersteren, bei der Oxydation eines Gemisches von Anilin und Toluidin von der Methylgruppe des letzteren her, entsprechend der Bildungsgleichung:



Pararosanilin bezw. Rosanilin entstehen ferner durch Erhitzen von p-Diamidodiphenylmethan (S. 451) mit Anilin bezw. o-Toluidin unter Zusatz eines Oxydationsmittels; B. **25**, 302.

Eigenschaften. Pararosanilin und Rosanilin werden durch Fällen ihrer Salzlösungen mit Alkalien erhalten. Sie krystallisiren aus heissem Wasser oder Alkohol in farblosen Nadeln oder Blättchen, welche sich an der Luft röthen. Sie sind dreiwerthige Basen, stärker als Ammoniak.

Vermögen mit salpetriger Säure Trisdiazoverbindungen zu geben, welche beim Kochen mit Wasser in die zugehörigen Phenolfarbstoffe (Aurin und Rosolsäure) übergehen; sie sind daher primär.

Salze. Die Salze des Rosanilins und Pararosanilins:

Fuchsin, $C_{20}H_{20}N_3Cl$, **salpetersaures Rosanilin,** $C_{20}H_{20}N_3(NO_3)$, **essigsaures Rosanilin** etc. sind die eigentlichen Farbstoffe. Während sie in Lösung prächtig fuchsinroth gefärbt sind und intensive Färbekraft besitzen (sie gehen ohne Beize auf Wolle und Seide), sind die Krystalle prächtig metallisch-grün, cantharidenglänzend, von einer derjenigen der Lösung annähernd complementären Farbe. Sie sind in heissem Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich.

Die Lösung des Fuchsins wird durch schweflige Säure entfärbt, indem eine additionelle Verbindung, **fuchsinschweflige Säure,** entsteht. Die entfärbte Lösung ist ein empfindliches Reagens auf Aldehyde, durch welche sie violettroth gefärbt wird (s. S. 144; B. **21**, R. 149 etc.).

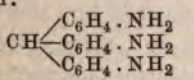
Ausser den obigen Salzen existiren auch saure Salze, z. B. $C_{20}H_{20}N_3Cl + 3HCl$ (gelbbraun), welche mit viel Wasser in die neutralen Salze und freie Säure dissociiren.

Umsetzungen. Durch Erhitzen des Rosanilins mit Chlor- oder Jodwasserstoff auf 200° wird es in Anilin und Toluidin gespalten. Beim Ueberhitzen mit Wasser liefert das Pararosanilin p-Dioxybenzophenon (S. 452; B. **11**, 1434), Ammoniak und Phenol. Beim Kochen mit Salzsäure spaltet sich Rosanilin in p-Diamidobenzophenon (S. 451) und o-Toluidin (B. **16**, 1928; **19**, 107; **22**, 988).

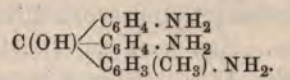
Die *Griess*'sche Reaction liefert aus Pararosanilin Triphenylcarbinol (B. 26, 2225).

Constitution. Die Beziehungen zwischen den Rosanilinen und Triphenylmethan sind durch die Ueberführung des Leukanilins (durch Diazotirung) in Tolyldiphenylmethan und die entsprechende Umwandlung des Paraleukanilins in Triphenylmethan aufgeklärt worden (*E.* und *O. Fischer*, s. o.).

Paraleukanilin ist also Triamidotriphenylmethan, Leukanilin Triamidotolyldiphenylmethan. Die zugehörigen Farbstoffbasen sind die entsprechenden Carbinole, z. B. das Rosanilin = Triamidotolyldiphenylcarbinol. Die drei Amidogruppen sind nach S. 457 synthetisch einführbar. Sie sind auf die drei Benzolreste gleichmässig vertheilt, was z. B. aus der Synthese des Paraleukanilins mittelst p-Nitrobenzaldehyd (S. 457) hervorgeht. Man hat also folgende Formeln:



Paraleukanilin



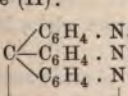
Rosanilin

Die drei *Amidogruppen stehen zum Methankohlenstoff* in *Parastellung*. Dies ergiebt sich: 1) aus der Ueberführbarkeit des Pararosanilins in p-Dioxybenzophenon und des Rosanilins in p-Diamidobenzophenon; 2) aus dem Nachweis, dass das Diamidotriphenylmethan, welches aus Benzaldehyd und Anilin entsteht, eine Di-para-Verbindung ist, da es in Di-p-oxybenzophenon überführbar ist (B. 12, 1466); 3) aus der Synthese des Paraleukanilins mittelst p-Nitrobenzaldehyd und Anilin (B. 15, 100), welche erweist, dass auch die dritte (aus der Nitrogruppe stammende) Amidogruppe die Parastellung einnimmt.

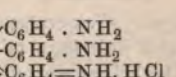
Bei der Salzbildung tritt Wasserabspaltung ein:

$$C(OH)(C_6H_4 \cdot NH_2)_3 + HCl = C_{19}H_{17}N_3, HCl + H_2O.$$

Die Farbstoffe enthalten daher eine eigenthümliche Stickstoff-Kohlenstoff-Bindung, siehe Formel (I), welche an die ältere Chinonformel erinnert („*chinoide Bindung*"); gleichberechtigt und etwas einfacher ist die der neueren Chinonformel entsprechende Schreibweise (II):



(I) salzsaures Pararosanilin



(II)

Die analoge Wasserabspaltung beobachtet man auch bei der Salzbildung der Malachitgrünbase, hier jedoch erst in der Wärme, wie sich daraus ergiebt, dass sie sich in kalten Säuren farblos löst, und die intensive Färbung der Salze erst beim Erwärmen der Lösung hervortritt.

Die Rosanilinsalze etc. werden von *Rosenstiehl* (1880) als *Carbinolester* aufgefasst, z. B. salzsaures Pararosanilin als $[NH_2 . C_6H_4]_3C . Cl$.

Homologe und *Isomere* des Rosanilins s. S. 457; **B. 15**, 1453; **24**, 553.

Säurefuchsin, Fuchsin S ist eine Sulfosäure des Fuchsins und ein werthvoller *Säurefarbstoff* (zieht in schwachsaurem Bade auf Wolle und Seide auf).

Derivate des Rosanilins.

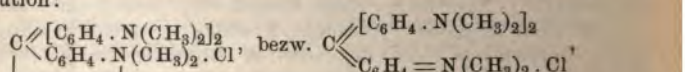
1) *Methylirte Rosaniline* (*Hofmann*, *Lauth*).

Die rothe Farbe des Pararosanilins und Rosanilins wird durch den Eintritt von Methyl oder Aethyl in eine mit der Zahl dieser Gruppen zunehmend violette Farbe verwandelt. Die Salze des **Hexamethylpararosanilins** haben eine prächtig blauviolette Nüance. Man kann zur Darstellung dieser **„Methylviolette"** entweder 1) fertiges Rosanilin methyliren (durch Chlormethyl etc.), oder 2) statt des Anilins methylirtes Anilin (Dimethylanilin) der Oxydation (z. B. mit Kupfersalzen) unterwerfen (hierbei entstehen Pararosanilinderivate), oder endlich 3) Phosgen auf Dimethylanilin (oder letzteres auf zunächst gebildetes Tetramethyldiamidobenzophenon) einwirken lassen (s. B. **17**, Ref. 339):

$$COCl_2 + 3\,C_6H_5 . N(CH_3)_2 = C(OH)[C_6H_4 . N(CH_3)_2]_3 + 2\,HCl.$$

In letzterem Falle entsteht Hexamethylviolett, welches schön krystallisirt (**„Krystallviolett"**), während die nach 1) und 2) dargestellten Methylviolette amorphe Gemische von Hexa- mit (rotherem) Penta- und Tetramethylrosanilin sind.

Das salzsaure Salz des Hexamethylrosanilins hat offenbar die Constitution:



indem zur Wasserabspaltung das Wasserstoffatom eines Molecüls angelagerter Salzsäure mit verwendet wird.

Das Hexamethylcarbinol enthält kein Amidwasserstoffatom mehr. Weiter einwirkendes Chlor- oder Jodmethyl kann also nur noch sich addiren. Hierbei tritt nun ein Farbenumschlag von Violett in Grün ein: die Verbindung $C_{19}H_{12}(CH_3)_6N_3Cl,CH_3Cl$ ist ein grüner, als **Methylgrün** (Lichtgrün) bezeichneter Farbstoff.

Aehnlich dem Krystallviolett sind die hexasubstituirten Rosaniline, welche neben Methyl- oder Aethyl-*Benzylgruppen* enthalten; ihre Sulfosäuren bilden werthvolle Farbstoffe: **Säureviolett** etc.

2) *Phenylirte Rosaniline.* Durch successiven Eintritt von Phenyl, C_6H_5, in das Rosanilin entstehen zuerst violette, dann (bei drei Phenylgruppen) blaue Farbstoffe. Das salzsaure

Triphenylrosanilin ist ein schöner, blauer, in Wasser unlöslicher, in Alkohol löslicher Farbstoff („Anilinblau"). Man gewinnt es durch Erhitzen von Rosanilin mit Anilin bei Gegenwart von Benzoësäure, wobei Ammoniak austritt, oder durch Oxydation von bereits phenylirtem Anilin, d. i. Diphenylamin, bei Gegenwart von z. B. Oxalsäure. Letztere liefert dabei den Methankohlenstoff. Das so entstehende schöne „Diphenylaminblau" (**Spritblau**) ist ein Pararosanilinderivat. Der Methankohlenstoff kann auch mittelst Formaldehyd geliefert werden.

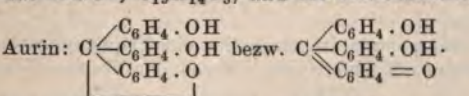
Durch Condensation von Tetramethyldiamidobenzophenon mit Phenyl-α-naphtylamin (s. d.) entsteht das **Victoriablau** B.

Die wasserunlöslichen Farbstoffe werden durch Sulfurirung wasserlöslich und stellen dann die **Alkaliblau, Wasserblau, Lichtblau** etc. des Handels vor.

3. Trioxytriphenylmethan, $CH(C_6H_4 . OH)_3$ (Auringruppe).

Die Rosolsäure wurde 1834 von *Runge* zuerst beobachtet.

Die sauerstoffhaltigen Analoga des Pararosanilins und Rosanilins sind das **Aurin**, $C_{19}H_{14}O_3$, und die **Rosolsäure**, $C_{20}H_{16}O_3$:



Dieselben besitzen gleichfalls Farbstoffcharakter, sind aber nicht „*basische*", sondern „schwach *saure*" Farbstoffe (Phenolfarbstoffe), zudem von weit geringerem Werth.

Sie entstehen aus den Diazoverbindungen des Pararosanilins (Aurin) bezw. Rosanilins (Rosolsäure) (S. 458) durch Kochen mit Wasser (*Caro* und *Wanklyn*, 1866):

$$C(OH)(C_6H_4{-}N{=}N{-}SO_4H)_3 + 3H_2O = C(OH)(C_6H_4.OH)_3 + 3N_2 + 3H_2SO_4;$$
$$C(OH)(C_6H_4 . OH)_3 = C_{19}H_{14}O_3 + H_2O$$

(das zunächst entstehende Carbinol ist nicht existenzfähig und spaltet Wasser ab). Aus dieser nahen Beziehung zu den Rosanilinen folgen die Constitutionsformeln.

Ferner bildet sich Aurin durch Erhitzen von Phenolnatrium mit Tetrachlorkohlenstoff auf 125°, und aus Phenol mittelst Oxalsäure und Schwefelsäure bei 130 bis 150° (*Kolbe-Schmitt* 1859), wobei die Oxalsäure den Methankohlenstoff liefert; analog entsteht Rosolsäure durch Oxydation von Phenol plus Kresol durch Arsensäure plus Schwefelsäure. Phenol allein bildet durch Oxydation keine Rosolsäure.

Aurin und Rosolsäure sind schöne, metallisch grün glänzende Nadeln oder Prismen, die sich in Alkalien mit fuchsinrother Farbe lösen und durch Säuren aus der Lösung wieder gefällt werden. Die Alkalisalze sind wenig beständig (ein Ammoniaksalz existirt, dunkelrothe, blau schillernde Nadeln). Sonderbarer Weise hat aber Aurin auch schwach basische Eigenschaften. Durch Reduction entstehen die Leukoverbindungen, **Leukaurin,** $CH(C_6H_4 . OH)_3$, und **Leukorosolsäure,** $CH(C_6H_4 . OH)_2(C_6H_3[CH_3] . OH)$, farblose Nadeln von Phenolcharakter. Ueberhitzen mit Wasser führt das Aurin in p-Dioxybenzophenon, $CO(C_6H_4 . OH)_2$, und Phenol, Ueberhitzen mit Ammoniak in Pararosanilin über.

Das im Buchenholztheer enthaltene **Pittakall,** *Eupitton*, ist ein hexamethoxylirtes Aurin, $C_{19}H_8(OCH_3)_6O_3$.

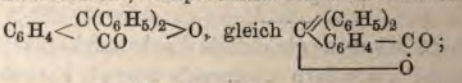
4. Triphenylmethancarbonsäure (Eosingruppe).

(Vgl. *Baeyer*, A. **183**, 1; **202**, 36.)

Triphenylmethan-o-carbonsäure, $CH(C_6H_5)_2(C_6H_4 . CO_2H)$. Farblose Nadeln, Sm.-P. 162°. Entsteht durch Reduction des Phtalophenons (s. u.) und giebt durch Kohlensäureabspaltung Triphenylmethan.

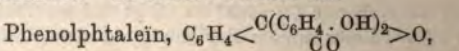
Triphenylcarbinol-o-carbonsäure, $C(OH)(C_6H_5)_2(C_6H_4 . CO_2H)$. Das Anhydrid dieser Säure, **Phtalophenon** genannt, wird durch Erhitzen von Phtalylchlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid gewonnen (A. **202**, 50) und bildet Blättchen vom Sm.-P. 115°. Die Säure selbst ist nicht existenzfähig; ihre Salze entstehen durch Auflösen des Anhydrids in Alkalien.

Das Phtalophenon ist einerseits ein Triphenylmethan-, andererseits ein Phtalsäurederivat, entsprechend den Constitutionsformeln:

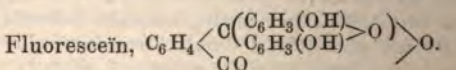


es ist als Diphenylphtalid (Phtalid s. S. 436) zu betrachten.

Phtalophenon ist die Muttersubstanz einer grossen Reihe von Derivaten, welche aus ihm durch Eintritt von Hydroxyl (oder auch von Amid) hervorgehen. Dieselben werden durch Einwirkung von Phenolen auf Phtalsäureanhydrid dargestellt und als *Phtaleïne* bezeichnet. So liefert Phenol das



und Resorcin in analoger Weise und unter gleichzeitiger Abspaltung eines Molecüls Wasser aus den zwei eintretenden Resorcinresten das



Constitution dieser Verbindungen: vgl. a. *Bernthsen*, Chem. Ztg. **1892**, 1956; ferner B. **26**, 172; **28**, 44, 397, 428; **29**, 131, 139 ff.

Derartige Phtaleïne gehen als Oxy-Phtalophenone durch Reduction in Oxyderivate der Triphenylmethancarbonsäure über, welche als „*Phtaline*" bezeichnet werden, z. B. das Phenolphtaleïn in Dioxytriphenylmethancarbonsäure, $CH\leqslant^{(C_6H_4.OH)_2}_{C_6H_4-CO_2H}$ (=Phenolphtalin). Die Phtaline sind farblos und als Leukoverbindungen der Phtaleïne zu betrachten.

Unter den Phtaleïnen befinden sich viele technisch werthvolle Farbstoffe, so die Eosine (*Caro*, *Baeyer* 1871).

Phenolphtaleïn, $C_{20}H_{14}O_4$, wird dargestellt durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Phenol und Schwefelsäure auf 115 bis 120°. Entsteht auch aus Diphenylphtalid, indem man dies nitrirt, die beiden eingetretenen Nitrogruppen zu Amidogruppen reducirt und diese durch Diazotirung in Hydroxyl verwandelt (Ann. **202**, 68). Krystallisirt aus Alkohol in farblosen Krusten. Ist in Wasser fast unlöslich, löst sich aber in Alkalien mit schön rother Farbe, welche durch Säurezusatz wieder verschwindet. Es ist daher ein wichtiger Indicator; s. B. **17**, 1017, 1097. Bildet ein **Diacetyl**derivat. Constitution s. o. Wird durch Kali und Zinkstaub zu

Phenolphtalin reducirt (farblose Nadeln), das sich in Alkali farblos löst, aber leicht wieder zum Phtaleïn zurückoxydirt wird.

Fluoran, $C_{20}H_{12}O_3$, früher als Phenolphtaleïnanhydrid betrachtet, entsteht als Nebenproduct bei der Phenolphtaleïnschmelze und ist die Muttersubstanz der Fluoresceïne. Constit. B. **25**, 1385, 2118.

Fluoresceïn, *Resorcin-phtaleïn*, $C_{20}H_{12}O_5 + H_2O$, wird aus Phtalsäureanhydrid und Resorcin durch Erhitzen auf 200° dargestellt. Es bildet ein gelbrothes bis dunkelrothes Krystallpulver, das sich in Alkohol mit gelbrother Farbe, in Alkali mit rother Farbe und prachtvoller grüner Fluorescenz löst. Reducirbar zum Phtalin „Fluorescin". Durch Brom entsteht **Tetrabromfluoresceïn**, rothe Krystalle, dessen Kaliumsalz, $C_{20}H_6Br_4O_5K_2$, den prächtigen Farbstoff **Eosin** bildet.

Viele Abkömmlinge des 1, 3-Dioxybenzols bilden in analoger Weise fluorescirende Farbstoffe.

Statt Phtalsäure kann man auch gechlorte, gebromte etc. Phtalsäuren anwenden, so dass eine ganze Reihe von gelbrothen bis (bei zunehmendem Halogengehalt) violettrothen Eosinen (Tetrabromdijodeosin etc.), gleich **Erythrosin**, **Rose de Bengale**, **Phloxin** etc. darstellbar ist. Bemerkenswerth ist, dass auch manche anderen zweibasischen Säuren (z. B. Bernsteinsäure) fluoresceïnartige Körper bilden können.

Ersetzt man im Fluoresceïn die beiden Hydroxyle der Resorcinreste durch die Gruppe $N(C_2H_5)_2$, so erhält man das **(Tetraäthyl-) Rhodamin**, $C_{20}H_{13}O_3[N(C_2H_5)_2]_2$, einen prächtig fluorescirenden, rothen, basischen Farbstoff. Es entsteht durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Diäthyl-m-amidophenol (S. 399, vgl. a. Formorhodamin).

Galleïn, $C_{20}H_{10}O_7$, erhält man aus Pyrogallol und Phtalsäureanhydrid. Es löst sich in Alkalien mit blauer Farbe. Es enthält 2 Atome Wasserstoff weniger, als das normale Phtaleïn des Pyrogallols. Man nimmt in ihm wie im Coerulignon zwei superoxydartig gebundene Sauerstoffatome an.

Sein Phtalin, das **Gallin**, $C_{20}H_{14}O_7$, wird durch concentrirte Schwefelsäure in das *„Phtalidin"*, Coerulin, $C_{20}H_{12}O_6$, und dies durch Oxydation in das *„Phtaleïn"*, **Coeruleïn**, $C_{20}H_8O_6$, einen werthvollen olivengrünen Farbstoff, übergeführt. Muttersubstanz der beiden letzteren Verbindungen ist das Phenylanthranol (s. d.). Näheres: A. 209, 249.

XXIX. Dibenzylgruppe.

Uebersicht.

$C_6H_5—CH_2—CH_2—C_6H_5$ Dibenzyl	$C_6H_5—CH=CH—C_6H_5$ Stilben	$C_6H_5—C\equiv C—C_6H_5$ Tolan
$C_6H_5—CH_2—CO—C_6H_5$ Desoxybenzoïn	$C_6H_5—CH(OH)—CH(OH)—C_6H_5$ Hydrobenzoïne	
$C_6H_5—CH(OH)—CO—C_6H_5$ Benzoïn	$C_6H_5—CO—CO—C_6H_5$. Benzil	

In den Verbindungen der Dibenzylgruppe hängen, wie aus ihren Bildungsweisen etc. hervorgeht, die beiden Benzolkerne durch zwei Kohlenstoffatome zusammen. Sie werden durch Oxydation alle in Benzoësäure übergeführt.

Man kann das Dibenzyl als symmetrisches Diphenyläthan (unsymmetrisches s. S. 452), das Stilben als s-Diphenyläthylen, das Tolan als Diphenylacetylen bezeichnen.

Dibenzyl, $C_{14}H_{14}$. Durch Behandeln von Benzylchlorid (2 Mol.) mit Natrium kann man die beiden frei werdenden Reste $C_6H_5CH_2$— (Benzyl) verketten unter Bildung von Dibenzyl, eines Kohlenwasserstoffs, der dem Ditolyl und Tolylphenylmethan isomer ist. Nadeln oder Blättchen, Sm.-P. 52°, unzersetzt flüchtig.

Stilben, *Diphenyläthylen*, $C_{14}H_{12}$, wird z. B. durch Einwirkung von Natrium auf Benzalchlorid oder Bittermandelöl, ferner beim Ueberleiten von Toluol oder Dibenzyl über erhitztes Bleioxyd erhalten.

Monokline Blätter oder Prismen, Sm.-P. 125°, gleichfalls unzersetzt siedend. Hat vollkommen den Charakter eines Olefins, indem es sich z. B. mit Brom zu **Stilbendibromid**, $C_6H_5—CHBr—CHBr—C_6H_5$, verbindet und durch Jodwasserstoff in Dibenzyl übergeht. Beim Behandeln des Stilbendibromids mit alkoholischem Kali entsteht Tolan (s. u.); mit essigsaurem Silber bilden sich zwei Di-Essigsäureester, welche durch Verseifung mit alkoholischem Ammoniak Hydro- und Isohydrobenzoïn liefern (s. u.).

p-Diamidostilben, $C_{14}H_{10}(NH_2)_2$, und seine Disulfosäure entstehen aus p-Nitrotoluol bezw. dessen Sulfosäure durch geeignete alkalische Reduction. Sie dienen wie Benzidin zur Darstellung von „*substantiven*“ Farbstoffen (S. 447).

Tolan, $C_{14}H_{10}$, entsteht aus Stilbenbromid, wie Acetylen aus Aethylenbromid. Blättchen oder Säulen vom Sm.-P. 60°. Vereinigt sich mit Chlor zu einem Di- und einem Tetrachlorid.

Hydrobenzoïn und **Isohydrobenzoïn**, *s-Diphenylglycol*, $C_{14}H_{14}O_2$, gleich $C_6H_5—CH(OH)—CH(OH)—C_6H_5$, entstehen ausser aus Stilbenbromid (s. o.) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Bittermandelöl. Ersteres bildet rhombische Tafeln, Sm.-P. 138°, letzteres vierseitige Prismen, Sm.-P. 119°. Beide Verbindungen sind stereoisomer; ebenso ihre Diacetylester (A. **198**, 115, 191).

Die in der Uebersicht weiter aufgeführten Verbindungen *Benzoïn*, *Benzil* und *Desoxybenzoïn* hängen mit einander, wie schon die Formeln zeigen, relativ nahe zusammen und sind gleichfalls aus dem Bittermandelöl darstellbar. Letzteres condensirt (S. 142) sich unter dem Einfluss von Cyankalium in alkoholischer Lösung zu

Benzoïn, ($2\,C_7H_6O = C_{14}H_{12}O_2$), schönen, glänzenden Prismen; dies wird durch nascirenden Wasserstoff in Hydrobenzoïn übergeführt und entsteht auch daraus durch Oxydation. Es reducirt *Fehling*'sche Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Benzil.

Benzil, $C_6H_5—CO—CO—C_6H_5$, entsteht aus Benzoïn durch Oxydation mit Salpetersäure. Grosse, sechsseitige Prismen, Sm.-P. 95°. Es geht durch Chromsäure in Benzoësäure über. Durch nascirenden Wasserstoff wird es je nach den Bedingungen zu Benzoïn oder Desoxybenzoïn reducirt. Es reagirt mit Hydroxylamin; die entstehenden

Benzilmonoxime, $C_6H_5—CO—C(N.OH)—C_6H_5$, und

Benzildioxime, $(C_6H_5)_2$: $[C(N.OH)]_2$, existiren in stereoisomeren Modificationen. Vgl. *Auwers, V. Meyer*, B. **21** ff.; **24**, 3267; *Hantzsch* und *Werner*, B. **23**, 1; endlich B. **26**, R. 310.

Desoxybenzoïn, $C_6H_5—CH_2—CO—C_6H_5$, ist ausser aus Benzil und aus Benzoïn (B. **25**, 1728) auch durch Einwirkung des Chlorids der Phenylessigsäure, $C_6H_5—CH_2—CO.Cl$, auf Benzol bei Gegenwart von Chloraluminium darstellbar. Grosse Tafeln, Sm.-P. 55°; unzersetzt destillirbar. Durch Jodwasserstoff geht es in Dibenzyl über. Eines seiner Methylenwasserstoffe ist wie im Acetessigester leicht austauschbar gegen Alkyl. Man nennt den Rest $C_6H_5—CH—CO—C_6H_5$ „Desyl“.

Durch Erhitzen von Benzil mit alkoholischem Kali entsteht unter eigenthümlicher Umlagerung (ähnlich der Pinakolinbildung, S. 153) die **Benzilsäure,** $(C_6H_5)_2{=}C(OH){-}CO_2H$ (S. 452).

Eine Reihe dem Dibenzyl etc. homologer Verbindungen sind bekannt. Auch Carboxylgruppen können in Dibenzyl und Stilben eintreten unter Bildung von „Phenylzimmtsäure", „Diphenylbernsteinsäure", „Stilbendicarbonsäure" etc.

Anhang.

Auch mehr als zwei Kohlenstoffatome können die Verbindung zweier (mehrerer) Benzolkerne übernehmen. Im Indigo z. B. sind die beiden Benzolreste durch vier Kohlenstoffatome verbunden, desgleichen in seinem Stammkohlenwasserstoff, dem

Diphenyldiacetylen, $C_6H_5{-}C{\equiv}C{-}C{\equiv}C{-}C_6H_5$ (*Baeyer*). Dasselbe entsteht durch Oxydation des Phenylacetylenkupfers, $C_6H_5{-}C{\equiv}C.Cu$, mit alkalischer Ferricyankaliumlösung und bildet lange, bei 88° schmelzende Nadeln, welche mit Brom zu einem Octobromid zusammentreten. Sein in analoger Weise aus o-Nitrophenylacetylen darstellbares **o-Dinitro-Derivat** giebt beim Behandeln mit Schwefelsäure und dann Schwefelammonium Indigo (s. d., u. B. 15, 52).

Durch drei Kohlenstoffatome hängen zwei Benzolreste zusammen in der **Dibenzoylessigsäure,** $(C_6H_5.CO)_2{=}CH{-}CO_2H$, einer Diketonsäure, deren Ester aus Benzoylessigester durch Benzoylchlorid erhalten wird. Die freie Säure (Nadeln, Sm.-P. 109°) wird beim Kochen mit Wasser in Kohlensäure und das Diketon **Dibenzoylmethan,** $(C_6H_5CO)_2{=}CH_2$, übergeführt. In letzterem, einer festen, unzersetzt siedenden Substanz, ist der Wasserstoff der Methylengruppe durch den Einfluss der beiden an sie gebundenen Carbonyle gegen Metalle ersetzbar, so dass es sich in Alkalien löst und durch Säuren wieder ausgeschieden wird. Durch erneute Einwirkung von Benzoylchlorid auf seine Natriumverbindung erhält man ein **Tribenzoylmethan,** $(C_6H_5.CO)_3CH$ (zwei tautomere Formen, B. 27, 117).

Verwandt mit Dibenzyl sind ferner

Tetraphenyläthan, $(C_6H_5)_2{=}CH{-}CH{=}(C_6H_5)_2$ (grosse Säulen), und

Tetraphenyläthylen, $(C_6H_5)_2{=}C{=}C{=}(C_6H_5)_2$ (feine Nadeln).

Verbindungen mit condensirten Kernen.

In den hochsiedenden Theilen des Steinkohlentheers sind eine Anzahl complicirterer Kohlenwasserstoffe vorhanden, darunter besonders das Naphtalin, $C_{10}H_8$, das Anthracen, $C_{14}H_{10}$, und das isomere Phenanthren, $C_{14}H_{10}$. Ersteres findet sich in den bei

180 bis 200°, letztere in den bei etwa 340 bis 360° siedenden Fractionen.

Diese Körper haben im Vergleich zum Benzol eine complicirtere Zusammensetzung, und zwar unterscheidet sich die Zusammensetzung des Naphtalins von der des Benzols um C_4H_2, die des Anthracens und Phenanthrens von derjenigen des Naphtalins um die gleiche Differenz. Diese Kohlenwasserstoffe zeigen in ihrem Verhalten die völligste Analogie mit Benzol, so dass sich von ihnen fast genau dieselben Arten von Verbindungen ableiten lassen, wie vom Benzol selbst.

Thatsächlich sind sie unzweifelhaft Benzolderivate; Anthracen giebt bei der Oxydation Benzoësäure, Naphtalin Phtalsäure, Phenanthren Diphensäure. Bildungsweisen und Verhalten (s. u.) dieser Kohlenwasserstoffe lassen schliessen, dass zum Aufbau ihrer Molecüle mehrere Benzolkerne in der Weise zusammentreten, dass ihnen je zwei (oder zweimal zwei) benachbarte Kohlenstoffatome gemeinsam sind. Weiteres a. f. S. und S. 477.

Wie in diesen Fällen Benzolkerne, also Sechsringe, je zwei Kohlenstoffatome gemein haben, sind auch Körper bekannt, in welchen ein Sechs- und ein Fünfring zwei gemeinschaftliche Glieder besitzen, so die Inden- und Indolabkömmlinge (s. d.).

Neuesten Annahmen zufolge liegen endlich manchen Substanzen Ringsysteme zu Grunde, die drei oder vier Glieder gemeinsam haben; s. Tropin, Tropiliden, Terpene.

XXX. Naphtalingruppe.

Naphtalin.

Naphtalin, $C_{10}H_8$. Entdeckt 1820 von *Garden*. Ist im Steinkohlentheer vorhanden und krystallisirt aus den bei 180 bis 200° übergegangenen Fractionen desselben aus.

Bildung. 1. Durch Einwirkung der Glühhitze auf sehr viele kohlenstoffhaltige Substanzen, so beim Durchleiten von Methan, Aethylen, Acetylen, Alkohol, Essigsäure etc. durch glühende Röhren, gleichzeitig mit Benzol, Styrol etc.

2. Beim Ueberleiten von Phenylbutylendibromid, $C_6H_5—CH_2—CH_2—CHBr—CH_2Br$, über schwach glühenden Aetzkalk *(Aronheim)*:

$$C_{10}H_{12}Br_2 = C_{10}H_8 + 2\,HBr + H_2.$$

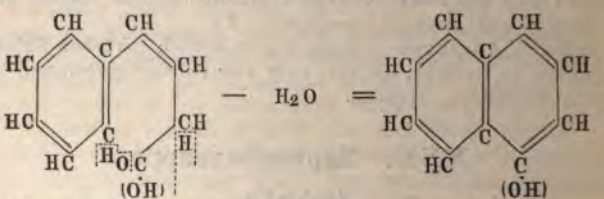
3. Durch Einwirkung von o-Xylylenbromid (S. 349) auf die Natriumverbindung des symmetrischen Aethantetracarbonsäureesters (S. 259) entsteht nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}CH_2Br\\CH_2Br\end{matrix} + \begin{matrix}Na\,.\,C(CO_2R)_2\\Na\,.\,C(CO_2R)_2\end{matrix} = C_6H_4\begin{matrix}CH_2{-}C(CO_2R)_2\\CH_2{-}C(CO_2R)_2\end{matrix} + 2\,NaBr$$

„Hydronaphtalintetracarbonsäureester", und hieraus durch Abspaltung von Kohlensäure und des überschüssigen Wasserstoffs Naphtalin (*Baeyer* und *Perkin*, B. **17**, 448).

4. Das *α-Naphtol*, $C_{10}H_7.(OH)$, entsteht aus siedender Phenylisocrotonsäure (S. 432) durch Abspaltung von Wasser (*Fittig* und *Erdmann*, B. **16**, 43) und giebt beim Erhitzen mit Zinkstaub Naphtalin. Weiteres s. u.

Constitution. Dass das Naphtalin *einen* Benzolrest enthält, in welchem zwei in *Ortho*-Stellung befindliche Wasserstoffatome durch die Gruppe $(C_4H_4)''$ vertreten sind, geht sowohl aus seiner Oxydirbarkeit zu Phtalsäure wie z. B. aus seiner Bildung aus o-Xylylenbromid hervor. Dass die vier Kohlenstoffatome dieser Gruppe ohne Verzweigung an einander gebunden sind, zeigt die Bildung des α-Naphtols (s. o. Bildungsweise 4.), aus welcher gleichzeitig folgt, dass das Endkohlenstoffatom der Seitenkette in den bereits vorhandenen Benzolkern eingreift *unter Bildung eines neuen sechsgliedrigen Ringes*:

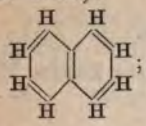
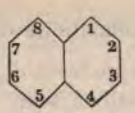


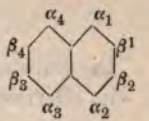
Phenylisocrotonsäure α-Naphtol

Dass thatsächlich im Naphtalinmolecül *zwei* (sogenannte „*condensirte*") *Benzolkerne* vorhanden sind, geht daraus hervor, dass bei Zerstörung nicht nur des einen, sondern auch des anderen sechsgliedrigen Ringes Phtalsäure resp. Derivate derselben entstehen.

So lässt sich z. B. das α-Nitronaphtalin (S. 470) oxydiren zu Nitrophtalsäure, $C_6H_3(NO_2)(CO_2H)_2$, folglich ist der die Nitrogruppe bindende Benzolring intact geblieben. Reducirt man aber das Nitro- zu Amidonaphtalin und oxydirt dies, so erhält man keine Amidophtalsäure oder ein Oxydationsproduct derselben, sondern Phtalsäure selbst: ein Beweis, dass diesmal der die Amidogruppe bindende Benzolkern zerstört und der andere intact geblieben ist (*Graebe* 1880). (Einen analogen Beweis *Graebe's* s. A. **149**, 20.)

Das Naphtalin erhält daher die Constitutionsformel (*Erlenmeyer* 1866):


; schematisch:


oder


Diese Vereinigung zweier Benzolkerne ist von einer Modification ihrer Eigenschaften begleitet, so dass das Naphtalin und seine Derivate von dem Benzol in mehrfacher Beziehung charakteristisch unterschieden sind. Solche Unterschiede zeigen sich z. B. zwischen den Naphtylaminen und dem Anilin, den Naphtolen und dem Phenol; ferner insbesondere in der leichteren Hydrirbarkeit der Naphtalinderivate, welche bis zu vier Wasserstoffatome leicht addiren.

Durch solche Addition verliert der *hydrirte* Kern ganz die Charakteristica des Benzolkerns und wird einem *Radical* der *Fettreihe* sehr ähnlich, während gleichzeitig der andere, *nicht hydrirte* Kern *völlig den Charakter eines Benzolkerns* annimmt (*Bamberger*). (Siehe Tetrahydronaphtole, S. 473.)

Betreffs der speciellen Constitution des Naphtalins vgl. insbesondere auch *Bamberger*, A. **257**, 1; B. **24**, 2054; ferner B. **24**, R. 728.

Eigenschaften des Naphtalins. Es bildet in Wasser unlösliche, in heissem Alkohol und Aether leicht, in kaltem Alkohol und Ligroïn schwer lösliche, glänzende Blätter von charakteristisch theerartigem Geruch. Sm.-P. 80°, S.-P. 218°. Ausgezeichnet durch seine Sublimirbarkeit und Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen.

Das Naphtalin dient wesentlich zur Bereitung von Phtalsäure (für Eosin etc.) und von Naphtylaminen und Naphtolen (für Azofarbstoffe); auch zur Carburirung von Leuchtgas. Es wirkt stark antiseptisch und findet therapeutische Verwendung. Es bildet mit Pikrinsäure eine moleculare Verbindung.

Es addirt, weit leichter als Benzol, zwei oder vier Atome Wasserstoff unter Bildung von **Dihydronaphtalin**, $C_{10}H_8 . H_2$, und **Tetrahydronaphtalin**, $C_{10}H_8 . H_4$ (durchdringend riechende Flüssigkeiten, die in der Hitze wieder rückwärts zerfallen). Durch intensive Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor lässt sich auch der zweite Benzolkern hydriren, so dass schliesslich ein **Dekahydronaphtalin**, $C_{10}H_{18}$, entsteht.

Analog bildet Naphtalin mit Chlorgas, leichter wie Benzol, Additionsproducte; z. B. **Naphtalindichlorid**, $C_{10}H_8 . Cl_2$, und

Naphtalintetrachlorid, $C_{10}H_8 . Cl_4$, welch letzteres (Sm.-P. 182°) durch Salpetersäure zu Phtalsäure oxydirt wird.

Abkömmlinge des Naphtalins.

Die Substitutionsproducte etc. des Naphtalins können Mono-, Bi- etc. -Derivate desselben sein.

Die Monoderivate existiren stets in zwei isomeren, als α- und β-Verbindung unterschiedenen Formen, also:

$C_{10}H_7Cl$ $\left.\begin{matrix}\alpha\\ \beta\end{matrix}\right\}$ Chlornaphtalin; $C_{10}H_7NH_2$ $\left.\begin{matrix}\alpha\\ \beta\end{matrix}\right\}$ Naphtylamin;

$C_{10}H_7(OH)$ $\left.\begin{matrix}\alpha\\ \beta\end{matrix}\right\}$ Naphtol; $C_{10}H_7 . CH_3$ $\left.\begin{matrix}\alpha\\ \beta\end{matrix}\right\}$ Methylnaphtalin.

Durch eine der S. 324 ff. gegebenen ähnliche Beweisführung hat man nachweisen können, dass *im Naphtalin je vier Wasserstoffatome gleichwerthig sind*, so dass in ihm die α-Stellung viermal, und zwar zweimal in jedem Benzolkern, vorkommt (*Atterberg*).

Die oben gegebene Constitutionsformel des Naphtalins giebt von dieser Thatsache in vorzüglicher Weise Rechenschaft, indem nach ihr die Stellungen $1 = 4 = 5 = 8$, und $2 = 3 = 6 = 7$ sind, aber 1 nicht gleich 2 ist. Dass in den α-Verbindungen die Stellung 1=4=5=8 besetzt ist (s. Schema S. 469), ist durch *Liebermann* (A. **183**, 225), *Reverdin* u. *Nölting* (B. **13**, 36) und *Fittig* u. *Erdmann* (vgl. Bildungsweise 4, S. 468) begründet worden.

Biderivate des Naphtalins. Theoretisch leiten sich vom Naphtalinschema bei gleichen Substituenten zehn, bei ungleichen vierzehn isomere Biderivate ab, desgl. bei gleichen Substituenten vierzehn Triderivate. Damit übereinstimmend sind z. B. zehn Dichlor- und vierzehn Trichlornaphthaline bekannt und ihrer Constitution nach bestimmt (*Armstrong* und *Wynne*).

Die Stellung 1:8, gleich $\alpha_1 : \alpha_4$, wird als **„Peri"-Stellung** bezeichnet; sie ähnelt bis zu einem gewissen Grade der Ortho-Stellung.

Halogennaphtaline.

α-Chlornaphtalin wird aus α-Naphtylamin nach *Sandmeyer* (S. 376, Nr. 3) gewonnen. Flüssig.

Das direct darstellbare **α-Bromnaphtalin** geht durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid z. Th. in die β-Verbindung über. Sein Bromatom ist etwas leichter beweglich als dasjenige des Brombenzols.

Nitronaphtaline.

α-Nitronaphtalin, $C_{10}H_7 . NO_2$ (*Laurent* 1835), entsteht direct durch Nitriren des Naphtalins. Gelbe Prismen; Sm.-P. 61°.

Siedet unzersetzt und geht durch weitere Nitrirung in Di-, Tri- und Tetranitronaphtaline über.

β-Nitronaphtalin entsteht aus β-Naphtylamin nach der *Sandmeyer*'schen Methode (Seite 353). Hellgelbe Nadeln.

Naphtylamine; Naphtalinsulfosäuren etc.

α-Naphtylamin, $C_{10}H_7.NH_2$ (*Zinin*), wird durch Reduction von α-Nitronaphtalin dargestellt. Es entsteht auch leicht durch Erhitzen von α-Naphtol mit Chlorcalciumammoniak (während Anilin aus Phenol analog nur schwierig entsteht):

$$C_{10}H_7.OH + NH_3 = C_{10}H_7.NH_2 + H_2O.$$

Es bildet in Alkohol leicht lösliche, farblose Nadeln oder Prismen vom Sm.-P. 50° und S.-P. 300°. Es sublimirt leicht und riecht unangenehm fäcalartig. Es bräunt sich an der Luft. Gewisse Oxydationsmittel, z. B. Eisenchlorid, erzeugen in den Lösungen seiner Salze einen blauen Niederschlag; andere bilden ein rothes Oxydationsproduct. Chromsäure oxydirt zu α-Naphtochinon (s. u.). Es ist dem Anilin im Uebrigen sehr ähnlich. Ueber seine und des β-Naphtylamins Verschiedenheiten von Anilin im Verhalten vgl. B. 23, 1124 ff.

Das isomere **β-Naphtylamin,** $C_{10}H_7.NH_2$ (*Liebermann* 1876), wird aus β-Naphtol durch Erhitzen im Ammoniakstrome oder mit Chlorzinkammoniak dargestellt. Perlmutterglänzende, geruchlose Blättchen, Sm.-P. 112°; S.-P. 294°. Beständiger als α-Naphtylamin; wird durch Oxydationsmittel nicht gefärbt.

Beide Naphtylamine sind mittelst Natrium und Alkohol reducirbar zu Tetrahydroverbindungen. Das so entstehende **Tetrahydro-α-naphtylamin** ist seiner Muttersubstanz sehr ähnlich, z. B. diazotirbar und hat ganz den Charakter des Anilins angenommen; die Wasserstoffatome sind in denjenigen Kern eingetreten, welcher nicht das NH_2 trägt. Man nennt es (*aromatisches*) oder „ar"-Tetrahydro-α-naphtylamin. Das **Tetrahydro-β-naphtylamin** hingegen wird von salpetriger Säure nicht diazotirt, sondern in ein sehr beständiges Nitrit übergeführt; bei ihm ist der die Amidgruppe bindende Kern hydrirt, es hat die Eigenschaften eines Amins der Fettreihe angenommen, und man nennt es *alicyclisches* oder „ac"-Tetrahydro-β-naphtylamin. Bei der Oxydation der α-Verbindung entsteht Adipinsäure, bei jener der β-Verbindung o-Hydrozimmtcarbonsäure, $C_6H_4<^{CO_2H}_{CH_2—CH_2—CO_2H}$ (S. 443). Vgl. *Bamberger* u. A. (B. 21, 847, 1112, 1892; 22, 625, 767; 23, 876, 1124).

Auch ein **ac-Tetrahydro-α-** und ein **ar-Tetrahydro-β-naphtylamin** sind dargestellt.

Von beiden Naphtylaminen leiten sich wieder ab **Methyl-, Dimethyl-naphtylamine, Phenyl-α-** und **-β-naphtylamine** (technisch wichtig), **Nitronaphtylamine,** Diamidonaphtaline oder **Naphtylendiamine,** $C_{10}H_6(NH_2)_2$, **Diazoverbindungen,** welche den Diazoverbindungen des Benzols, zumal in ihrer Fähigkeit, Azofarbstoffe zu liefern, vollkommen analog sind etc.

Das aus α-Naphtylamin durch salpetrige Säure entstehende

Diazoamidonaphtalin, $C_{10}H_7—N=N—NH—C_{10}H_7$, lagert sich analog dem Diazoamidobenzol leicht um in **Amidoazonaphtalin,** $C_{10}H_7—N=N—C_{10}H_6 . NH_2$ (braunrothe Nadeln mit grünem Metallglanz), welches diazotirbar ist, und dessen Diazoverbindung beim Kochen mit Alkohol das **Azonaphtalin,** $C_{10}H_7—N=N—C_{10}H_7$, der α-Reihe liefert (rothe, stahlblau glänzende Prismen). Letzteres ist nach den sonst für Azobenzol geltenden Methoden nicht oder sehr schwierig darstellbar.

Die beiden aus Naphtalin und concentrirter Schwefelsäure beim Erhitzen entstehenden **Naphtalinsulfosäuren,** $C_{10}H_7(SO_3H)$ (krystallinische, zerfliessliche Körper), von denen die α-Säure durch Erhitzen mit Schwefelsäure sich in die β-Säure umlagert, vermögen durch Schmelzen mit Alkalien die beiden Naphtole, durch Erhitzen mit Cyankalium die zwei **Cyannaphtaline,** $C_{10}H_7 . CN$ (krystallisirende, unzersetzt destillirbare Verbindungen), zu liefern.

Naphtalindisulfosäuren, $C_{10}H_6(SO_3H)_2$. Die zwei isomeren β_1-β_3- und β_1-β_4-Säuren entstehen beim Sulfiren des Naphtalins mit concentrirter Schwefelsäure bei 160 bis 200°, während mit Schwefelsäurechlorhydrin in der Kälte die α_1-α_3-Säure, und aus β-Monosulfosäure die α_1-β_3-Säure sich bildet. Von **Tri-** und **Tetrasulfosäuren** sind vorzugsweise die α_1-β_2-β_3- und die α_1-β_2-α_3-β_4-Säure technisch von Bedeutung.

Von (α- und β-) **Naphtylaminmonosulfosäuren,** $C_{10}H_6(NH_2)(SO_3H)$, sind dreizehn Isomere (7 α, 6 β) bekannt. Die **Naphthionsäure,** ($NH_2 : SO_3H = \alpha_1 : \alpha_2$), entsteht durch Sulfirung des α-Naphtylamins; sie wird zur Darstellung von Azofarben verwendet, wie auch manche ihrer Isomeren. Unter diesen werden die α_1-α_3- und α_1-α_4-Säure durch Nitriren der Naphtalin-α-sulfosäure und Reduction, die α_1-β_3- und α_1-β_4-Säure analog aus Naphtalin-β-sulfosäure erhalten. Durch Sulfiren von β-Naphtylamin in der Kälte entstehen die β_1-α_3- (*Dahl*) und β_1-α_4- (*Badische*), in der Hitze die β_1-β_3- (*Brönner*) und β_1-β_4- (*F*) Verbindungen.

Ferner kennt man etwa 20 **Naphtylamin-di-** und etwa 10 **-trisulfosäuren,** die theils direct aus α- oder β-Naphtylamin, theils durch Nitriren und Amidiren von Naphtalinsulfosäuren etc. dargestellt werden, und unter denen die α_1-β_2-β_3- (*Freund*), α_1-β_2-α_4- (= ε), α_1-α_2-α_4- (= ϑ) und β_1-β_3-α_4- (= γ) Säuren erwähnt seien.

Naphtole.

α- und β-Naphtol, $C_{10}H_7.OH$, finden sich im Steinkohlentheer und sind ausser aus den Naphtalinsulfosäuren (s. oben) auch durch Diazotirung der Naphtylamine leicht darstellbar. Sie bilden in heissem Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht lösliche, phenolartig riechende, glänzende Blättchen. Das *α-Naphtol* (*Griess* 1866) hat den Sm.-P. 95° und S.-P. 282°, das *β-Naphtol* (*Schäffer* 1869) den Sm.-P. 122° und S.-P. 288°. Beide sind leicht flüchtig. Sie besitzen einen *phenolartigen* Charakter, haben jedoch dabei *mehr Aehnlichkeit* mit *Alkoholen* als die Phenole der Benzolreihe, indem ihre Hydroxylgruppen weit reactionsfähiger sind als die der letzteren und z. B. leicht gegen NH_2 (S. 471) ausgetauscht werden können. β-Naphtol ist ein Antisepticum.

ar-Tetrahydro-α-naphtol, $C_{10}H_7.H_4.(OH)$, entsteht durch Hydrirung des α-Naphtols und hat den Charakter eines echten Phenols (nicht des α-Naphtols). Analog werden aus β-Naphtol gleichzeitig **ar-** und **ac-Tetrahydro-β-naphtol** erhalten, von welchen die ar-Verbindung dem Phenol, die ac-Verbindung hingegen den Fettalkoholen im Verhalten entspricht.

Eisenchlorid oxydirt α-Naphtol unter violetten, β-Naphtol unter grünlichen Farbenerscheinungen zu **Dinaphtolen,** $C_{20}H_{12}(OH)_2$, welche den Diphenolen (S. 446) entsprechen und Abkömmlinge der Dinaphtyle (S. 475) sind. Durch vorsichtige Oxydation von α-Naphtol entsteht **o-Zimmtcarbonsäure,** $C_6H_4(CO_2H)—CH=CH—CO_2H$ (S. 443), von β-Naphtol: o-Carboxylphenylglyoxylsäure, $C_6H_4(CO_2H)—CO—CO_2H$.

Beide Naphtole bilden *Aether*, z. B. **β-Naphtoläthyläther,** $C_{10}H_7.O.C_2H_5$ (von Fruchtgeruch, als „Nerolin" im Handel), **Acetylnaphtole,** $C_{10}H_7.O(C_2H_3O)$ etc.

Betol, *Naphtosalol*, $C_{10}H_7.O.CO—C_6H_4(OH)$, der Salicylsäureester des β-Naphtols, ein weisses Krystallpulver vom Sm.-P. 95°, findet therapeutisch ähnlich dem Salol Verwendung.

Von den Naphtolen leiten sich wie von den Phenolen wieder **Nitro-, Di-, Trinitro-, Nitroso-, Amido**verbindungen etc. ab.

Das **Dinitro-α-naphtol,** $C_{10}H_5(NO_2)_2.OH$, bildet als Calciumsalz das Martiusgelb (Naphtalingelb), und seine Sulfosäure das **Naphtolgelb S** (*Caro*), einen geschätzten gelben Farbstoff.

α_1-Nitroso-β_1-naphtol und die isomere β_1-α_1-Verbindung (letztere neben α_1-α_2-) entstehen bei der Einwirkung salpetriger Säure auf β- bezw. α-Naphtol. Gelbe Krystalle. Färben mit Eisensalzen gebeizte Stoffe grün („*Gambine*"). Sie sind die den Naphtochinonen (s. f. S.) entsprechenden Oxime.

Die Nitro- und Nitrosonaphtole liefern durch Reduction

Amidonaphtole, $C_{10}H_6(NH_2)(OH)$, gleich den Amidophenolen leicht veränderliche Substanzen (Constitution $NH_2:OH$ in der α-Verbindung $= \alpha_1:\alpha_2$, in der β-Verbindung $= \alpha_1:\beta_1$).

Eine Reihe *Naphtol-mono-, -di-* etc. *sulfosäuren* sind bekannt, darunter: die α_1-α_2-**Naphtolsulfosäure** (*Nevile-Winther*) aus Naphthionsäure, die β_1-α_4-**Säure** (*Rumpf*) und die β_1-β_3-**Säure** (*Schaeffer*) aus β-Naphtol, die α-Naphtoldisulfosäuren α_1-β_2-β_3 (*Freund*), α_1-β_2-α_4 (ε), α_1-α_2-α_4 (δ), β-**Naphtoldisulfosäure R** (β_1-β_2-β_3), „R-Salz“, und **G** (β_1-β_3-α_4), „G-Salz“, (die beiden letzteren aus β-Naphtol) etc. Das Ca-Salz der β_1-β_3-Säure dient als „*Abrastol*“ zur Conservirung des Weins.

Die meisten dieser Verbindungen sind wiederum in der Technik der Azofarbstoffe von grosser Bedeutung. Ihnen schliessen sich eine Anzahl von **Amidonaphtolsulfosäuren** an (bis jetzt ca. 60 bekannt), darunter die β_1-Amido-α_4-naphtol-β_3-sulfosäure („γ“), aus β_1-Naphtylamin-β_3-α_4-disulfosäure durch Verschmelzen mit Alkali dargestellt.

Das Natriumsalz der α_1-**Amido-β_1-naphtol-β_3-sulfosäure** dient unter dem Namen *Eikonogen* als photographischer Entwickler.

Unter den durch Einwirkung von Diazoverbindungen, auch Diazonaphtalinsulfosäuren und den Diazoverbindungen von Amidoazoverbindungen, auf Naphtylamine und Naphtole und speciell deren Sulfosäuren entstehenden wichtigen Azofarbstoffen seien erwähnt:

Benzol-azo-α-naphtylamin, $C_6H_5—N=N—C_{10}H_6 . NH_2$;

Orange II, $= C_6H_4(SO_3Na)—N=N—C_{10}H_6(OH)$ [β];

Ponceau 2R, aus diazotirtem Xylidin und „R-Salz“ (s. v. S.);

Echtroth C, $C_{10}H_6(SO_3Na)—N=N—C_{10}H_5(OH)(SO_3Na)$, aus Naphthionsäure und α_1-Naphtol-α_2-monosulfosäure;

Biebricher Scharlach,
$C_6H_3(SO_3Na)_2—N=N—C_6H_4—N=N—C_{10}H_6(OH)$, aus Amidoazobenzolsulfosäure und β-Naphtol;

Brillantschwarz,
$C_{10}H_5(SO_3Na)_2—N=N—C_{10}H_6—N=N—C_{10}H_4(OH)(SO_3Na)_2$, aus Naphtylamindisulfosäure, α-Naphtylamin und „R-Salz“.

Ueber *Congo*, *Benzopurpurin*, *Benzazurin* etc. s. S. 447 und 448.

Dioxynaphtaline; Naphtochinone.

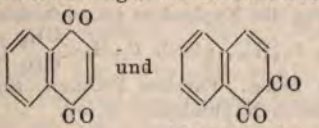
Dioxynaphtaline, $C_{10}H_6(OH)_2$. Es sind verschiedene Isomere bekannt. Zwei von ihnen, die Hydronaphtochinone, α-, $= \alpha_1$-α_2, und β-, $= \alpha_1$-β_1, sind analog dem Hydrochinon durch Chromsäure zu chinonartigen Verbindungen (s. S. 405), den **Naphtochinonen**, oxydirbar, ferner anscheinend die Periverbindung, α_1-α_4.

Dioxynaphtalinsulfosäuren existiren in grosser Anzahl.

α-Naphtochinon, $C_{10}H_6O_2$, entsteht auch durch Oxydation von Naphtalin, α-Naphtylamin, α-Amidonaphtol etc. mit Chromsäure. Gelbe, rhombische Tafeln. Sm.-P. 125°. Es ist das vollkommene Ana-

logon des gewöhnlichen Chinons, riecht demselben ähnlich und ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

β-Naphtochinon (gelbrothe Blättchen, schwärzt sich beim Erhitzen auf 115 bis 120°) riecht nicht und ist nicht flüchtig, so dass es mehr Aehnlichkeit mit Phenanthrenchinon (s. d.) besitzt. Man schreibt den beiden Verbindungen die Diketon-Formel



α- β-Naphtochinon

zu (siehe *Schultz*, Steinkohlentheer, 2. Aufl., S. 722), da sie mit Hydroxylamin reagiren unter Bildung von Oximen (siehe Nitrosonaphtole).

α-Naphtochinon wird durch Chlorkalk in Isonaphtazarin, β-Naphtochinon unter Sprengung eines Sechsringes in eine noch alle zehn Kohlenstoffatome enthaltende Lactonsäure übergeführt, von welcher aus Isochinolin (s. d.) zugänglich ist. B. **25**, 888, 1138, 1168, 1493; **27**, 733.

Ueber γ- oder **Perinaphtochinon** vgl. B. **23**, R. 635.

Auch **Oxynaphtochinone**, $C_{10}H_5O_2(OH)$, sind bekannt.

Das **gewöhnliche** Oxynaphtochinon ist ein Hydroxylderivat des α-Naphtochinons ($O:O:OH = \alpha_1:\alpha_2:\beta_1$). Ein **isomeres** Oxynaphtochinon ($O:O:OH = \alpha_1:\alpha_2:\alpha_3$), das **Juglon**, kommt in den Nussschalen vor (gelbe Nadeln) und ist synthetisch darstellbar (B. **20**, 934).

Dioxynaphtochinone, $C_{10}H_4O_2(OH)_2$, sind: **Naphtazarin**, *Alizarinschwarz*, ein werthvoller Farbstoff, welcher durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure auf α-Dinitronaphtalin entsteht und sich den Alizarinfarbstoffen ähnlich verhält; ferner **Isonaphtazarin**, s. v. S. u. B. **25**, 134, 1169.

Homologe des Naphtalins und verwandte Kohlenwasserstoffe; Carbonsäuren.

α- und β-Methylnaphtalin, $C_{10}H_7.CH_3$, sowie **Dimethylnaphtaline**, $C_{10}H_6(CH_3)_2$, finden sich im Steinkohlentheer. Sie lassen sich z. Th. synthetisch aus Naphtalin nach analogen Methoden wie die Homologen des Benzols aus diesen erhalten.

Die **Naphtoësäuren**, $C_{10}H_7.(CO_2H)$, werden aus den Cyannaphtalinen durch Verseifung und auch nach anderen S. 420 ff. besprochenen, synthetischen Methoden dargestellt und bilden feine, in heissem Wasser schwer lösliche Nadeln, die beim Destilliren mit Kalk in Naphtalin und Kohlensäure zerfallen. Von ihnen leiten sich ab **Oxynaphtoësäuren**, $C_{10}H_6(OH)(CO_2H)$, welche mit der Salicylsäure oder ihren Isomeren verwandt sind.

Von *Naphtalindicarbonsäuren*, $C_{10}H_6(CO_2H)_2$, ist z. B. bekannt die **Naphtalsäure** ($\alpha_1:\alpha_4$), welche bei höherer Temperatur ein dem Phtalsäureanhydrid ähnliches Anhydrid bildet.

Phenylnaphtalin, $C_{10}H_7(C_6H_5)$, besteht aus einer Verbindung eines Naphtalin- und eines Benzolkerns und ist daher dem Diphenyl, $C_6H_5—C_6H_5$, analog. — Aehnliches gilt vom

Dinaphtyl, $C_{10}H_7—C_{10}H_7$, welches auch analog dem Diphenyl Derivate (s. o. Dinaphtole) liefern kann. Die theoretisch vorauszusehenden drei Isomeren (α-α-, β-β- und α-β-Verbindung) sind auch bekannt.

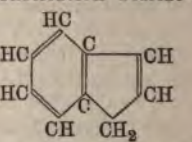
Ein *Abkömmling* des Naphtalins ist auch das

Acenaphten, $C_{12}H_{10}$, gleich $C_{10}H_6{<}\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}$ ($\alpha_1:\alpha_4$), welches sich im Steinkohlentheer findet. Farblose Prismen; Sm.-P. 95°, S.-P. 277°. Giebt bei der Oxydation Naphtalsäure (s. o.).

Anhang. Inden.

Eine dem Naphtalin ähnliche Constitution besitzt das Inden:

Inden, $= C_9H_8 =$



Dasselbe erscheint als hervorgegangen aus der Verschmelzung eines Benzol- und eines Pentamethylenringes (s. S. 467). Im Steinkohlentheer (*Krämer* und *Spilker*, B. **23**, 3276). Wasserhelles Oel vom S.-P. 180° und Naphtalingeruch, welches durch conc. Schwefelsäure verharzt wird. Durch Reduction mit Natrium und Alkohol liefert es **Hydrinden,** C_9H_{10} (fl., S.-P. 176°). Salpetersäure oxydirt zu Phtalsäure. Ist gleich vielen Derivaten auch synthetisch dargestellt worden (vgl. z. B. A. **247**, 129; B. **22**, 1830; **23**, 1881, 1887, R. 502; **27**, R. 465.

XXXI. Anthracen- und Phenanthrengruppe.

A. Anthracen.

Anthracen, $C_{14}H_{10}$. (*Dumas* und *Laurent* 1832; *Fritzsche* 1857.) *Bildung*: 1. Bei den pyrogenen, zu Benzol und Naphtalin führenden Reactionen (S. 467) entsteht ausser diesen auch Anthracen.

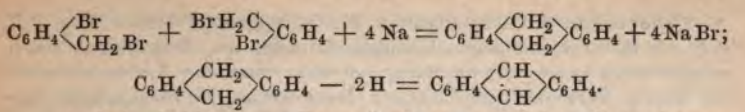
2. Durch Erhitzen von o-Tolylphenylketon mit Zinkstaub (B. **7**, 16; mit Bleioxyd entsteht Anthrachinon, s. u.):

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}CO\\CH_3\end{matrix}{>}C_6H_5 = C_6H_4{<}\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}{>}C_6H_4 + H_2O.$$

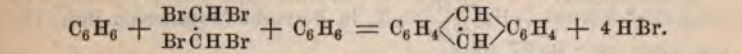
3. Aus Benzylchlorid beim Erhitzen mit Wasser auf 200° (neben Dibenzyl, B. **7**, 276):

$$4\,C_6H_5—CH_2Cl = C_{14}H_{10} + C_{14}H_{14} + 4\,HCl.$$

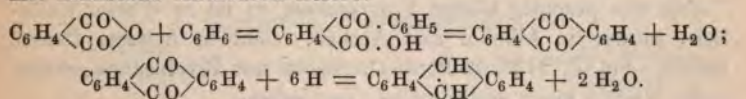
4. Aus o-Brombenzylbromid und Natrium in ätherischer Lösung; dabei entsteht zunächst Hydroanthracen, welches durch Oxydation (z. Th. spontan bei der Reaction) in Anthracen übergeht (B. **12**, 1965):



5. Beim Erhitzen von Benzol mit symmetrischem Tetrabromäthan und Aluminiumchlorid (B. **16**, 623; s. a. **26**, 1706):



6. Durch Erhitzen von Phtalsäureanhydrid mit Benzol und Aluminiumchlorid entsteht *o-Benzoylbenzoësäure* und hieraus durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd *Anthrachinon* (*Behr* und *van Dorp*, B. **7**, 578; ferner **25**, R. 276), welches durch Reduction mit Zinkstaub Anthracen liefert:

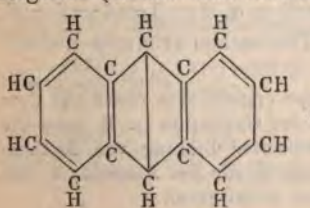


Analog entsteht aus o-Benzylbenzoësäure *Anthranol*.

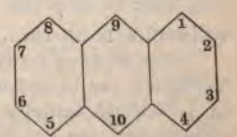
7. Durch Behandeln von m-Xylol und Styrol (s. d.) mit conc. Schwefelsäure entsteht *Toluylphenylpropan*, $CH_3—C_6H_4—CH_2—CH\langle^{C_6H_5}_{CH_3}$, welches beim Ueberhitzen fast glatt neben Methan und Wasserstoff Methylanthracen liefert (B. **23**, 3272).

8. Aus Alizarin durch Zinkstaub s. S. 481.

Constitution. Nach obigen Bildungsweisen und nach seiner Beziehung zum Anthrachinon, dessen Constitution z. B. aus Bildungsweise 6. hervorgeht, enthält das Anthracenmolecül *zwei Benzolkerne*, C_6H_4, *welche durch eine* Gruppe C_2H_2 (*Mittelgruppe*) *mit einander verbunden sind.* Die Kohlenstoffatome dieser Mittelgruppe sind nach Bildungsweise 5. auch unter einander gebunden, und nehmen an jedem Benzolkern die *Ortho*-Stellung zu einander ein (nach Bildungsweise 2. und 6. an einem, nach 4. auch an dem anderen Benzolkern; weitere Beweise s. z. B. *v. Pechmann*, B. **12**, 2124). Somit ist die Constitution des Anthracens die folgende (*Graebe* und *Liebermann*, A. Spl. **7**, 313):



oder schematisch



Die beiden Kohlenstoffatome der Mittelgruppe bilden also mit den mit ihnen verbundenen Kohlenstoffatomen der Benzolkerne einen neuen sechsgliedrigen Ring, so dass man das Anthracen auch als durch Verschmelzung dreier Benzolkerne hervorgegangen betrachten kann. Ausser der Formel $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\rangle C_6H_4$ kommt auch die „chinoïde" Formel $C_6H_4\langle\!\!\langle\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\rangle\!\!\rangle C_6H_4$ in Betracht (*Armstrong*, Proc. Ch. Soc. 1890, 101; B. 27, 3348).

Für die Hydrirung gilt Analoges wie beim Naphtalin; es werden leicht zwei Wasserstoffatome bei 9 und 10 des Schemas addirt, die mittlere („Meso-") Gruppe zeigt dann mehr aliphatischen, die äusseren beiden Ringe ganz Benzolringcharakter.

Eigenschaften und Verhalten. Das Anthracen bildet farblose Tafeln von prächtig blauer Fluorescenz; es ist in Wasser unlöslich, schwer in Alkohol und Aether, leicht in heissem Benzol löslich. Sm.-P. 213°, S.-P. 351°. Giebt mit Pikrinsäure schöne, rothe Nadeln einer additionellen Verbindung.

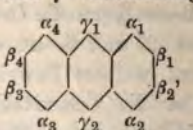
Wird durch Sonnenlicht in das polymere *Paraanthracen*, $(C_{14}H_{10})_2$, Sm.-P. 244°, verwandelt. Reductionsmittel führen es über in **Hydroanthracen**, *Anthracenhydrür*, $C_{14}H_{12}$ (s. o. Bildungsweise 4.), weisse, in Alkohol leicht lösliche Tafeln, Sm. 107°, welches unzersetzt siedet, aber durch Glühhitze, wie Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, Anthracen zurückbildet. Es hat die Constitution:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CH_2\\CH_2\end{matrix}\rangle C_6H_4.$$

Bei weiterer Hydrirung entstehen $C_{14}H_{16}$ und schliesslich $C_{14}H_{24}$.

Derivate des Anthracens.

Isomere Monoderivate sind nach der Theorie je drei möglich, nämlich α-, β- und γ-Verbindungen:



da im Schema auf v. S. $1=4=5=8=\alpha$, $2=3=6=7=\beta$, und $9=10=\gamma$ ist. Die bekannten Thatsachen stimmen hiermit vollkommen überein.

Die Stellung der eingetretenen Gruppe ergiebt sich meist aus dem Verhalten der betreffenden Substanz bei der Oxydation (z. B. wird die in γ-Stellung befindliche dabei eliminirt unter Bildung von Anthrachinon) und aus der Synthese derselben (z. B. die des Alizarins z. Th. aus seiner Bildung aus Brenzcatechin und Phtalsäure).

Uebersicht über die wichtigsten Anthracenderivate.

$C_{14}H_9Cl$, $C_{14}H_8Cl_2$, $C_{14}H_8Br_2$ } Chlor-, Dichlor-, *Dibromanthracene* (γ)

$C_{14}H_9.NO_2$, $C_{14}H_8(NO_2)_2$ } Mono- und Dinitroanthracen (γ)

$C_{14}H_9.NH_2$ *Anthramin* (β)

$C_{14}H_9.SO_3H$ β-A.-Sulfosäure

$C_{14}H_8(SO_3H)_2$ { α- und β-Anthracendisulfosäure

$C_{14}H_9(OH)$ *Oxyanthracene*:

$C_6H_4\langle\begin{matrix}CH\\CH\end{matrix}\rangle C_6H_3.OH$ (α, β) Anthrol | $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH\\C(OH)\end{matrix}\rangle C_6H_4$ Anthranol (γ)

$C_6H_4\langle\begin{matrix}CH_2\\CO\end{matrix}\rangle C_6H_4$ Anthron, hydr. : $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH_2\\CH(OH)\end{matrix}\rangle C_6H_4$ Hydranthranol (γ)

$C_{14}H_8(OH)_2$ *Dioxyanthracene*:

$C_6H_4\langle\begin{matrix}C(OH)\\C(OH)\end{matrix}\rangle C_6H_4$ Anthrahydrochinon (isomer: { Rufol, Flavol, Chrysazol)

$C_{14}H_8O_2$ *Anthrachinon*:

$C_{14}H_7O_2(SO_3H)$, $C_{14}H_6O_2(SO_3H)_2$ } Anthrachinon-mono-, di-sulfos. | $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH(OH)\\CO\end{matrix}\rangle C_6H_4$ Oxanthranol.

$C_{14}H_7O_2(OH)$ *Oxyanthrachinone*:

$C_6H_4(CO)_2C_6H_3(OH)$: α- = Erythrooxy-, β- = Oxyanthrachinon.

$C_{14}H_6O_2(OH)_2$ *Dioxyanthrachinone*:

$C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$: $\alpha\beta$ = **Alizarin**, $\alpha\alpha'$ = Chinizarin, $\alpha\beta'$ = Purpuroxanthin etc.

$C_6H_3(OH)(CO)_2C_6H_3(OH)$: Anthraflavinsäure, Isanthraflavinsäure, Anthrarufin, Chrysazin (vgl. A. 280, 34).

$C_{14}H_5O_2(OH)_3$ *Trioxyanthrachinone*:

$C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_3$: $\alpha\beta\alpha'$ = **Purpurin.**

Isomer: Flavo- und Anthrapurpurin, Anthragallol etc.

Tetraoxyanthrachinone: Chinalizarin, Anthrachryson, Rufiopin etc.

Hexaoxyanthrachinone: Hexaoxyanthrachinon, Rufigallussäure.

$C_{14}H_9(CH_3)$ *Methylanthracene* | $C_{14}H_8(CH_3)_2$ Dimethylanthracene

$C_{14}H_9(C_6H_5)$ Phenylanthracen etc. | $C_{14}H_9(CO_2H)$ { *Anthracencarbonsäure* (α, β, γ)

$C_6H_4\langle\begin{matrix}CH_2\\CHR\end{matrix}\rangle C_6H_4$ Alkylanthrahydrüre | $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH_2\\CR(OH)\end{matrix}\rangle C_6H_4$ Alkylhydranthranole

$C_6H_4\langle\begin{matrix}C(OH)\\C(C_6H_5)\end{matrix}\rangle C_6H_4$ Phenylanthranol (*Phtalidine*) | $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\C(C_6H_5).OH\end{matrix}\rangle C_6H_4$ Phenyloxanthranol (*Phtalideïne*)

Das Anthrachinon, $C_6H_4(CO)_2C_6H_4$, in welchem die Wasserstoffatome 9 und 10 gegen Sauerstoff ersetzt sind, bildet nur je zwei isomere Monoderivate.

Isomere Biderivate können in sehr grosser Anzahl existiren. Uebersicht der wichtigsten Anthracenderivate s. v. S.

Von diesen Verbindungen entstehen die **Substitutionsproducte** direct; sie geben durch Oxydation Anthrachinon, enthalten daher das Halogen in γ-Stellung. Das β-**Anthramin** ist aus β-Anthrol und Ammoniak, das Anthrol aus Anthracensulfosäure und Kali, die letztere aus β-Anthrachinonmonosulfosäure durch Reduction erhalten worden. α-, β-Dioxyanthracene werden aus den Sulfosäuren durch Kalischmelze, die zwischen Hydroanthracen und Anthrachinon stehenden Körper Hydranthranol, Oxanthranol, Anthranol, Anthrahydrochinon (*Liebermann*) durch Reduction des Anthrachinons erhalten. Oxyanthracene scheinen auch im Theer vorzukommen. Die Phtalidine entstehen aus den Phtalinen (S. 463) durch concentrirte Schwefelsäure, nach dem Schema:

$$C_6H_4\begin{cases}CH(C_6H_5)\\CO.OH\end{cases}C_6H_5 - H_2O = C_6H_4\begin{cases}C(C_6H_5)\\C(OH)\end{cases}C_6H_4$$

Triphenylmethancarbonsäure — Phenylanthranol

(siehe übrigens B. **18**, 2150), und sind zu Phtalideïnen (z. B. Coeruleïn, S. 464) oxydirbar. γ-alkylirte Anthracene entstehen aus alkylirten Hydranthranolen (die man ihrerseits durch Alkali und Jodalkyl aus Hydranthranol darstellt) durch Wasserabspaltung, γ-Phenylanthracen aus Phenylanthranol (einem Phtalidin) durch Glühen mit Zinkstaub. (Isomere Alkylanthracene s. u.)

Besonders wichtig sind Anthrachinon und seine Oxyverbindungen.

Anthrachinon, $C_{14}H_8O_2$ (*Laurent* 1834). Bildung s. o. Entsteht leicht durch Oxydation von Anthracen mit Chromsäure in Eisessig; bildet sich auch bei der Destillation von benzoësaurem Kalk.

Glänzende, gelbe, in heissem Benzol lösliche Prismen oder Nadeln von grosser Sublimationsfähigkeit und hoher Beständigkeit gegen Oxydationsmittel. Sm.-P. 285°. Jodwasserstoff bildet bei 150° Anthracen oder dessen Dihydrür. Schmelzendes Kali verwandelt es in Benzoësäure. Hat weniger Chinon- als Ketoncharakter (*Zincke*, *Fittig*); durch schweflige Säure wird es nicht reducirt und bildet mit Hydroxylamin ein Oxim.

Ist bromirbar, nitrirbar, z. B. zu α_1-α_3-**Dinitroanthrachinon** (gelbe Nadeln), und sulfirbar. Die **Anthrachinon-β-monosulfosäure** bildet gelbe Blättchen; von **Disulfosäuren** sind sowohl zwei aus Anthrachinon direct entstehende als auch zwei aus den Anthracendisulfosäuren durch Oxydation sich bildende bekannt.

Die Kalischmelze der Sulfosäuren führt nicht glatt zu den analogen Oxyverbindungen, vielmehr wird aus der Luft noch Sauerstoff aufgenommen, so dass die Monosulfosäuren Mono- und Dioxy-, die Disulfosäuren Di- und Trioxyanthrachinone liefern. In der Technik setzt man der Schmelze daher Kaliumchlorat hinzu. — Durch längeres Schmelzen mit Kali tritt Zersetzung zu Oxybenzoësäuren ein.

Oxyanthrachinone sind auch analog der für Anthrachinon geltenden synthetischen Bildungsweise 6 (S. 476) aus Phtalsäureanhydrid und Mono- oder Dioxybenzolen darstellbar (*Baeyer* und *Caro*, B. 7, 968; 8, 152), z. B.:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle O + C_6H_4(OH)_2 = C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle C_6H_2(OH)_2 + H_2O;$$

mit Phenol entstehen so die zwei Oxyanthrachinone (gelbe Nadeln), mit Brenzcatechin (1,2) Hystazarin und Alizarin, mit Hydrochinon das Chinizarin u. s. f. — Weiter bilden sie sich aus den Chlor- und Bromanthrachinonen durch Kalischmelze, und m-Oxybenzoësäure kann direct durch Schwefelsäure unter Wasserabspaltung in Anthraflavinsäure (siehe Uebersicht) übergehen. Genaueres: A. **240**, 245.

Das **Alizarin**, $C_{14}H_8O_4$, ist der altbekannte, schöne und wichtige Farbstoff der Krappwurzel (Rubia tinctorum) und ist in derselben als (leicht zerfallendes) Glucosid, Ruberythrinsäure ($C_{26}H_{28}O_{14}$) (s. d.), enthalten. Neben ihm findet sich in der Krappwurzel Purpurin. Die gegenwärtige (seit 1871) technische Darstellung des Alizarins aus Anthracen (*Gräbe* und *Liebermann*, *Caro*, *Perkin*, B. 3, 359; A. **160**, 130) mittelst Anthrachinonmonosulfosäure (s. v. S.) beruht auf der Beobachtung von *Gräbe* und *Liebermann* (1868, B. 1, 49; A. Spl. 7, 297), dass das Alizarin durch Glühen mit Zinkstaub zu Anthracen reducirt wird.

Prächtig glasglänzende, rothe Prismen oder Nadeln (sublimirt), Sm.-P. 289°; in Alkohol und Aether leicht, in heissem Wasser wenig, aber als Phenol in Alkalien leicht (mit violettrother Farbe) löslich. Es bildet mit Metalloxyden unlösliche, gefärbte Verbindungen, „*Lacke*“ (Thonerdelack, Zinnlack prächtig roth, Eisenlack schwarz-violett, Chromlack bordeauxfarben), mit deren Hülfe es beim Färben und Drucken auf der Faser fixirt wird; die zu färbenden Zeuge werden z. B. durch vorheriges Beizen mit Aluminium- oder Chromacetat, mit ricinusölschwefelsaurem Ammon (s. d.) oder halbzersetztem, freie Fettsäuren enthaltendem Baumöl, Tournantöl („Türkischrothfärberei“) etc. zur Fixirung des Farbstoffs vorbereitet.

Mit Ammoniak und Zinkstaub entsteht:

Anthrarobin, *Dioxyanthranol*, $C_6H_4\langle\begin{matrix}C(OH)\\CH\end{matrix}\rangle C_6H_2(OH)_2$, ein gelblichweisses, durch Oxydation wieder in Alizarin übergehendes Pulver, welches wegen seiner reducirenden Eigenschaften gegen Hautkrankheiten angewandt wird.

Durch Stickstofftetroxyd wird Alizarin in einen rothgelben Farbstoff, **β-Nitroalizarin**, *Alizarinorange*, $C_{14}H_7(NO_2)O_4$, übergeführt; dieser giebt (nach der *Skraup*'schen Reaction, S. 504) mit Glycerin und Schwefelsäure das **Alizarinblau**, $C_{17}H_9NO_4$ (siehe Chinolin), einen ebenfalls werthvollen, blauen Farbstoff.

Auch **Purpurin, Anthrapurpurin, Flavopurpurin** (s. o.) sind werthvolle Farbstoffe und werden technisch gewonnen; desgl. das isomere **Anthragallol**, $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\rangle C_6H(OH)_3$, „Anthracenbraun" (aus Gallussäure plus Benzoësäure durch conc. Schwefelsäure).

Alizarinbordeaux, Chinalizarin, Tetraoxyanthrachinon, $C_{14}H_4O_2(OH)_4$ (vgl. B. **23**, 3739), entsteht aus Alizarin durch Einwirkung hochprocentiger, rauchender Schwefelsäure in Form eines leicht verseifbaren Schwefelsäureesters. Durch Oxydation liefert es

Penta- und dann **Hexaoxyanthrachinon** („Alizarincyanine"), Farbstoffe, welche auf Chrombeize violettblau färben (vgl. Journ. prakt. Chem. **43**, 237, 246). — Verwandt sind die

Anthracenblaufarbstoffe, welche aus α_1-α_3-Dinitroanthrachinon durch successive Behandlung mit rauchender, dann gewöhnlicher Schwefelsäure entstehen und auf Chrombeize blaue Farbtöne liefern. Ein Hexaoxyanthrachinon ist auch direct aus Anthrachinon durch Oxydation mit Schwefelsäureanhydrid darstellbar.

Nach *v. Kostanecki* ist die Fähigkeit dieser Verbindungen, Beizen zu färben, an die Anwesenheit zweier in Ortho-Stellung befindlicher Hydroxyle geknüpft.

Den Anthracenfarbstoffen ist in seinen Eigenschaften verwandt der gelbe Farbstoff: **Galloflavin**, $C_{13}H_6O_9$, welcher durch Einwirkung von Luft auf eine alkalische Gallussäurelösung gewonnen wird (*Bohn* und *Gräbe*, B. **20**, 2327).

Homologe des Anthracens

(s. a. oben, z. B. Bildgsw. 7) sind im Steinkohlentheer enthalten, nämlich

Methylanthracen (CH_3 in α- oder β-), $C_{14}H_9.CH_3$ (dem Anthracen ähnlich, Sm.-P. 199°, oxydirbar zu Methylanthrachinon) und

Dimethylanthracen, Sm.-P. 224 bis 225°, von dem auch Isomere synthetisch dargestellt sind.

Die drei möglichen **Anthracenmonocarbonsäuren** und auch **Dicarbonsäuren** des Anthracens sind bekannt.

B. Phenanthren.

Phenanthren, $C_{14}H_{10}$ [*Fittig* und *Ostermayer* (1872); A. **166**, 361], ist im Steinkohlentheer als Begleiter des Anthracens enthalten. Farblose, glänzende Blättchen (Tafeln), in Alkohol leichter als Anthracen (mit blauer Fluorescenz) löslich. Sm.-P. 96°; S.-P. 340°. Wird von jenem durch partielle Oxydation, welche Anthracen zuerst angreift, und Destillation getrennt. — Oxydationsmittel liefern Diphensäure (S. 448).

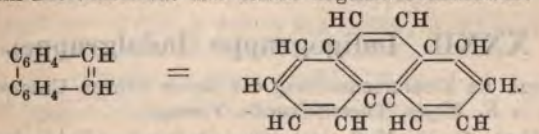
Bildung. 1. Auf pyrogenem Wege (Durchleiten durch glühende Röhren) aus Toluol, Stilben, Dibenzyl, o-Ditolyl.

2. Aus o-Brombenzylbromid und Na neben Anthracen (S. 476).

3. Die Diazoverbindung der α-Phenyl-o-Amidozimmtsäure spaltet beim Schütteln mit Kupferpulver Stickstoff und Wasser ab und giebt **Phenanthrencarbonsäure,** welche beim Destilliren CO_2 verliert (B. **29**, 496).

4. Bei der Destillation von Morphin über Zinkstaub.

Constitution. Die Bildung des Phenanthrens aus o-Ditolyl, und seine Oxydirbarkeit zu Diphensäure, $\begin{matrix}C_6H_4—CO_2H\\ C_6H_4—CO_2H\end{matrix}$, zeigen, dass es ein *Diphenylderivat* ist und an jedem Benzolkern ein Kohlenstoffatom gebunden enthält, welches (z. B. wegen seiner Bildung aus Stilben, $\begin{matrix}C_6H_5—CH\\ C_6H_5—CH\end{matrix}$, welche der des Diphenyls aus Benzol völlig entspricht) mit dem entsprechenden anderen Kohlenstoffatom durch doppelte Bindung zusammenhängt. Da die Diphensäure eine Di-ortho-diphenyldicarbonsäure ist (*Schultz*, A. **196**, 1; **203**, 95), so ist auch das Phenanthren ein Diorthoderivat und besitzt folgende Constitution:



Hiernach bilden die zwei CH-gruppen mit den mit ihnen verbundenen zweimal zwei Kohlenstoffatomen der beiden Benzolkerne des Diphenyls einen *neuen sechsgliedrigen Ring*, so dass das Phenanthren, ähnlich wie das Anthracen, auch als durch Verschmelzung dreier Benzolkerne oder auch eines Naphtalin- und eines Benzolkernes hervorgegangen betrachtet werden kann.

Auch vom Ph. leiten sich Substitutions- und Additionsproducte (z. B. ein Tetrahydrür), Nitro-, Amido-verbindungen, Sulfosäuren, Cyanderivate, Carbonsäuren und Oxyverbindungen ab. Ein Oxyphenanthren ist das **Phenanthrol,** eine Dioxyverbindung das **Phenanthrenhydrochinon,** $C_{14}H_8(OH)_2$, welches durch Oxydation in das (auch direct aus Phenanthren durch Chromsäure entstehende)

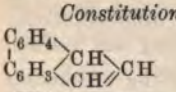
Phenanthrenchinon, $\begin{matrix} C_6H_4{-}CO \\ | \quad\quad | \\ C_6H_4{-}CO \end{matrix}$ (orangefarbene Nadeln, Sm.-P. 200°, unzersetzt destillirbar), übergeht. Letzteres hat den Charakter eines Diketons, reagirt mit Hydroxylamin, Natriumsulfit etc., lässt sich aber durch schweflige Säure zum entsprechenden Hydrochinon reduciren. Ist geruchlos und mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Giebt mit thiotolen-haltigem Toluol, Eisessig und Schwefelsäure eine blaugrüne Färbung; nach dem Verdünnen mit Wasser und Schütteln mit Aether färbt sich letzterer violett: „*Laubenheimer*'sche Reaction" (B. **17**, 1338).

C. Complicirtere Kohlenwasserstoffe.

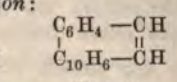
Fluoranthen, $C_{15}H_{10}$, **Pyren,** $C_{16}H_{10}$, **Chrysen,** $C_{18}H_{12}$, **Reten,** $C_{18}H_{18}$, und **Picen,** $C_{22}H_{14}$, sind Kohlenwasserstoffe, welche man aus den über 360° siedenden Bestandtheilen des Steinkohlentheers isolirt hat. Phenanthren, Pyren und Fluoranthen finden sich auch im Stuppfett, einem Destillationsproduct der Quecksilbererze von Idria.

Weisse Blättchen, unzersetzt sublimirbar. Können durch Oxydation in zugehörige Ketone übergeführt werden.

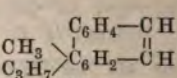
Constitution:



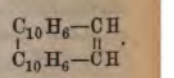
Fluoranthen



Chrysen



Reten



Picen

Constit. des Pyrens: *Bamberger*, A. **240**, 147; des Chrysens: B. **26**, 1745; des Picens A. **284**, 52.

Perhydroreten, $C_{18}H_{32}$, kommt als *Fichtelit* in der Natur vor.

XXXII. Indigogruppe (Indolgruppe).

(Vergl. die Zusammenstellung der unten citirten Untersuchungen *Baeyer's* in *R. Meyer*, Theerfarbstoffe, Vieweg.)

Indigo, $C_{16}H_{10}N_2O_2$, ist ein seit Jahrtausenden bekannter, blauer, aus der Indigopflanze (Indigofera tinctoria) und aus Färberwaid (Isatis tinctoria) gewonnener, zumal für Wollfärberei werthvoller Farbstoff. Neben Indigblau (Indigotin) sind im käuflichen Indigo noch Indigo-leim, -braun, -roth enthalten, welche durch Lösungsmittel extrahirt werden können. In der Indigopflanze ist der Farbstoff nicht fertig gebildet, sondern als Glucosid „**Indican**", enthalten, aus dem er durch verdünnte Säuren oder unter dem Einfluss der Luft bei Gegenwart von Wasser abgespalten wird.

Indigo bildet ein dunkelblaues, kupferfarbig schimmerndes Pulver und sublimirt in kupferrothen Prismen. Er ist in den meisten Lösungsmitteln, auch Alkalien und verdünnten Säuren, unlöslich, in heissem Anilin oder Paraffin (blau resp. roth) löslich und daraus krystallisirbar. Dampf dunkelroth. Die Formel $C_{16}H_{10}N_2O_2$ ist durch Dampfdichtebestimmung bestätigt worden. Wird durch Reductionsmittel, zumal durch Eisenvitriol und Alkali oder Kalk, oder Traubenzucker und Natronlauge zu **Indigweiss**, $C_{16}H_{12}N_2O_2$, reducirt, einem weissen, krystallinischen, in Alkohol und Aether löslichen Pulver, welches sich in Alkalien (wie ein Phenol) löst und in dieser Lösung sich energisch durch den Sauerstoff der Luft oxydirt (Indigoküpe) unter Abscheidung blauer Häute von Indigo.

Conc. oder rauchende Schwefelsäure löst Indigo in der Wärme zu **Indigomono- und -disulfosäure.** Die erstere, „Phönicinsulfosäure", ist in Wasser schwer, die letztere leicht löslich und bildet als Natriumsalz das Indigocarmin des Handels.

Salpetersäure oxydirt zu Isatin, Destillation mit Kali giebt Anilin, schmelzendes Kali Indoxyl, Erhitzen mit Braunstein und Kalilauge bildet Anthranilsäure (S. 429).

Synthetisch entsteht Indigo (*Baeyer* und seine Schüler B. **14**, 1741; **15**, 775, 2093, 2856; **16**, 1704 und 2188 etc.):

1. Aus Isatinchlorid (s. d.).

2. Aus o-Nitrophenylpropiolsäure durch Erwärmen mit z. B. Traubenzucker in alkalischer Lösung:

$$2\,C_6H_4(NO_2)C\vdots C\,.\,CO_2H + 4\,H = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

3. Durch Behandeln von o-Dinitrodiphenyldiacetylen,

$$C_6H_4(NO_2)—C\equiv C—C\equiv C—C_6H_4(NO_2)$$

(s. d.), mit Schwefelsäure und darauf folgende Reduction.

4. Durch Einwirkung verdünnten Alkalis auf eine Lösung von o-Nitrobenzaldehyd (S. 413) in Aceton:

$$2\,C_6H_4(NO_2)CHO + 2\,C_3H_6O = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2\,C_2H_4O_2 + 2\,H_2O.$$

Zwischenproduct dieser Reaction ist das „o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon", $C_6H_4(NO_2)—CH(OH)—CH_2—CO—CH_3$.

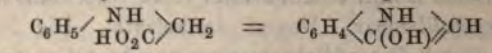
5. Aus Indoxylsäure und Indoxyl (s. u.) durch Oxydation, etc.

6. Synthese nach *Flimm* (B. **23**, 57): Monobromacetanilid, $C_6H_5-NH\,.\,CO\,.\,CH_2Br$, wird mit Aetzkali verschmolzen.

7. Synthese nach *Heumann* (B. **23**, 3043; **24**, 2087): Man erhitzt Phenylglycin, $C_6H_5—NH—CH_2—CO_2H$ (aus Anilin und Monochloressigsäure; vgl. a. B. **25**, 2029) oder dessen Carbon-

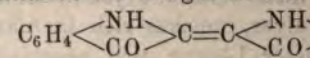
säure (analog aus Anthranilsäure) mit Aetznatron, löst in Wasser und oxydirt die alkalische Lösung der entstandenen Leukoverbindung (Indoxyl resp. Indoxylsäure) an der Luft.

Das Indoxyl entsteht z. B. hierbei folgendermaassen:



Auf analoge Weise entstehen Homologe des Indigos, sowie durch Einwirkung stark rauchender Schwefelsäure auf Phenylglycin Sulfosäuren desselben.

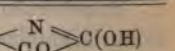
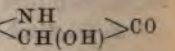
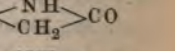
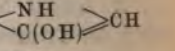
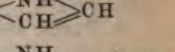
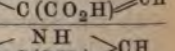
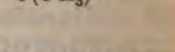
Die *Constitution* des Indigos ist sehr wahrscheinlich:

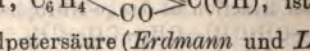


Ein rothes Isomeres des Indigos ist **Indirubin** (= Indigopurpurin), im käuflichen Indigo und auch synthetisch erhalten.

Von *substituirten* Indigoarten sind dargestellt: Dichlor-, Dibrom-, Tetrachlor-, Diäthyl-, Tolyl- und Xylyl-indigo etc.; ferner Indigodicarbonsäure (s. z. B. B. **12**, 458).

Derivate des Indigos:

$C_8H_5NO_2$	Isatin (s. u.)	
$C_8H_7NO_2$	Dioxindol (S. 487) . . .	
C_8H_7NO	Oxindol (S. 487)	
	Indoxyl	
C_8H_7N	Indol (S. 488)	
$C_8H_6N(CO_2H)$	Indolcarbonsäure (z. B. β-)	
$C_8H_6(CH_3)N$	Skatol . . . . . u. Isom.	

1. **Isatin**,  , ist durch Oxydation von Indigo mit Salpetersäure (*Erdmann* und *Laurent* 1841, s. a. B. **17**, 976) leicht darstellbar und entsteht auch durch Oxydation des Dioxindols, Oxindols (indirect) und Indoxyls (*Baeyer*); ferner aus o-Nitrophenylpropiolsäure durch Kochen mit Alkalien. Gelbrothe, monokline Prismen, in kaltem Wasser wenig, in heissem wie in Alkohol leichter, mit braunrother Farbe löslich. In Kali-

lauge löst es sich anfangs violett unter Bildung von $C_8H_4NO.OK$, welches aber schon beim Erwärmen in isatinsaures Kali, $C_6H_4(NH_2)—CO—COOK$ (s. S. 437), übergeht. Isatin ist das Lactim (S. 430) der Isatinsäure (vgl. aber zu Gunsten der Lactamformel: B. 23, 253).

Synthese aus o-Nitrobenzoylameisensäure s. S. 437. Thiophenreaction: s. S. 316. Man kennt **Chlor-, Brom-, Nitroisatin**; als Keton bildet Isatin mit Ammoniak, durch Austausch von O gegen NH, **Imesatin**, $C_8H_5NO(NH)''$; mit Hydroxylamin **Isatoxim**, $C_6H_4\langle^{N}_{C(:N.OH)}\rangle C.OH$ (gelbe Nadeln), welches auch aus Oxindol durch salpetrige Säure entsteht. Ein Homologes, **Methylisatin**, kann aus p-Toluidin + Dichloressigsäure erhalten werden, wobei zunächst ein Tolylderivat des **Methyl-Imesatins** entsteht (B. 18, 190). Durch Oxydation des Isatins mit Chromsäure entsteht die **Isatosäure**, $C_8H_5NO_3$, gleich Anthranilcarbonsäure, $C_6H_4\langle^{CO}_{N—CO_2H}$ (s. S. 429).

Isatin vermag einen Methyläther, **Methylisatin**, $C_6H_4\langle^{N}_{CO}\rangle C.O.CH_3$, zu bilden [blutrothe Krystalle, entsteht aus Isatinsilber (rothes Pulver) und Jodmethyl]; dasselbe löst sich in Alkali zu Isatinsäure und Methylalkohol (Aufhebung der Lactimbildung und Verseifung des gebildeten Methylesters). Hieraus folgt die obige Constitutionsformel des Isatins.

Eine isomere Verbindung, **Methyl-pseudoisatin**, leitet sich von einem für sich unbekannten Isomeren des Isatins, dem Pseudoisatin, $C_6H_4\langle^{NH}_{CO}\rangle CO$, dem Lactam der Amidobenzoylameisensäure, ab; dieselbe entsteht z. B. aus Methylindol (s. u.) durch Natriumhypobromit und Kochen mit alkoholischem Kali. Da sie sich in Alkali sofort löst zu **Methylisatinsäure**, $C_6H_4(NH.CH_3)—CO—CO_2H$, so hat sie die Constitution $C_6H_4\langle^{N(CH_3)}_{CO}\rangle CO$ (B. 17, 559).

Isatinchlorid, $C_6H_4\langle^{N}_{CO}\rangle C.Cl$. Aus Isatin und Phosphorpentachlorid. Braune Nadeln, in Alkohol und Aether mit blauer Farbe löslich. Geht durch Behandlung mit Jodwasserstoff, oder Zinkstaub und Eisessig, in Indigo über (Synthese des letzteren, *Baeyer*):

$$2\,C_8H_4NOCl + 4\,H = C_{16}H_{10}N_2O_2 + 2\,HCl.$$

2. **Dioxindol**, $C_6H_4\langle^{NH}_{CH(OH)}\rangle CO$, ist das innere Anhydrid der für sich unbeständigen o-Amidomandelsäure (s. S. 436). Wird durch Reduction von Isatin mit Zinkstaub und Salzsäure erhalten. Leicht lösliche, farblose Prismen, Sm.-P. 180°, leicht oxydirbar zu Isatin. Hat basische und saure Eigenschaften.

3. **Oxindol**, $C_6H_4\langle^{NH}_{CH_2}\rangle CO$, das Lactam der o-Amidophenylessigsäure, entsteht aus o-Nitrophenylessigsäure durch

Reduction (S. 429); ferner durch Reduction von Dioxindol mit Zinn und Salzsäure. Farblose Nadeln, Sm.-P. 120°. Leicht oxydirbar zu Dioxindol und daher von schwach reducirendem Charakter.

Ist gleichzeitig Säure und Base, löst sich in Alkalien wie in Salzsäure. Durch Barytwasser bei höherer Temperatur verwandelt es sich in o-amidophenylessigsauren Baryt (B. **16**, 1704). Der Imidwasserstoff ist gegen Aethyl, Acetyl, die Nitrosogruppe etc. ersetzbar.

Isomer mit dem Oxindol ist das

4. **Indoxyl**, $C_6H_4<^{NH}_{C(OH)}>CH$, welches aus der Indoxylsäure (s. u.) durch Abspaltung von Kohlensäure, sowie aus Phenylglycin (nach S. 485) und aus Indigo durch schmelzendes Kali erhalten wird und als Aetherschwefelsäure: indoxylschwefelsaures Kali, Harnindican, $C_8H_6N.O.(SO_3K)$, im Harn von Pflanzenfressern oft vorhanden ist. Mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges, in Wasser ziemlich leicht (mit gelber Fluorescenz) lösliches Oel.

Löst sich in concentrirter Salzsäure mit rother Farbe. Sehr unbeständig, verharzt leicht und geht in alkalischer Lösung an der Luft oder in salzsaurer Lösung durch Eisenchlorid in Indigo über.

Es bildet eine **Nitrosoverbindung**, $C_6H_4<^{N(NO)}_{C(OH)}>CH$, vom Charakter der Nitrosamine, enthält also eine Imidgruppe, ferner enthält es wegen seiner Beziehungen zur Indoxylschwefelsäure ein alkoholisches Hydroxyl, woraus seine *Constitution* folgt.

Das **indoxylschwefelsaure Kali** (s. o.) wird synthetisch durch Erwärmen von Indoxyl mit Kaliumpyrosulfat, $K_2S_2O_7$, dargestellt (glänzende Blättchen) und zerfällt beim Erwärmen mit Säuren wieder rückwärts.

Durch Austausch von (alkoholischem) H gegen C_2H_5 resultirt **Aethylindoxyl.** Auch Derivate des hypothetischen **Pseudoindoxyls**, $C_6H_4<^{NH}_{CO}>CH_2$, sind bekannt und zum Theil in Indigoderivate (Diäthylindigo) überführbar.

Indoxylsäure, $C_6H_4<^{NH}_{C(OH)}>C-CO_2H$, die Carbonsäure des Indoxyls, bildet weisse Krystalle, welche durch Eisenchlorid in Indigo übergehen und beim Schmelzen in Indoxyl und Kohlensäure zerfallen. Entsteht aus Phenylglycincarbonsäure (S. 485) durch mässiges Erhitzen mit Aetznatron, sowie aus ihrem Ester, dem

Indoxylsäureäthylester (dicke Prismen, Sm.-P. 120°) durch schmelzendes Natron. Letzterer bildet sich u. a. durch Reduction des o-Nitrophenylpropiolsäureäthylesters mit Schwefelammonium.

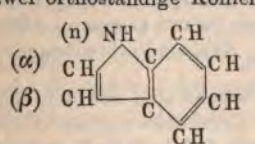
Die Stammsubstanz der ganzen Indigogruppe ist das

5. **Indol**, $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\ \\ \end{matrix}>CH$ (*Baeyer* 1868). Dasselbe entsteht durch Destillation von Oxindol mit Zinkstaub; durch Erhitzen von o-Nitrozimmtsäure mit Kali und Eisenfeile; durch Erhitzen von o-Diamidostilben unter Abspaltung von Anilin (B. **28**, 1411); aus o-Amidochlorstyrol (aus o-Nitrozimmtsäure plus unterchloriger Säure minus Kohlensäure) mit Natriumalkoholat (B. **17**, 1067):

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH_2\\ CH{=}CHCl\end{matrix} + NaOC_2H_5 = C_6H_4<\begin{matrix}NH\\ CH\end{matrix}>CH + NaCl + C_2H_5OH;$$

bei der Pankreasfäulniss von Eiweiss, beim Schmelzen von Eiweiss mit Kali (neben Skatol), beim Leiten der Dämpfe verschiedener Aniline, z. B. des Diäthyl-o-Toluidins, durch glühende Röhren etc. Glänzende weisse Blättchen; Sm.-P. 52°; mit Wasserdämpfen leicht flüchtig, von eigenthümlich fäcalartigem Geruch. Sehr schwach basisch. Färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan kirschroth; giebt mit salpetriger Säure einen rothen, z. Th. aus sog. Nitrosoindol, $[C_8H_6N(NO)]_2$, bestehenden Niederschlag (empfindliche Reactionen, s. a. B. **22**, 1976), und liefert durch Acetylirung Acetylindol. Aus letzteren Gründen enthält das Indol eine *Imid*gruppe.

Constitution. Das Indolmolecül erscheint als hervorgegangen durch die Verschmelzung eines Pyrrol- und eines Benzolringes, welche zwei orthoständige Kohlenstoffatome gemeinsam haben:



$$= \text{Indol} = C_6H_4<\begin{matrix}NH\\ CH\end{matrix}>CH.$$

Vom Indol kann man durch Austausch des Imidwasserstoffes (n) wie der mit α und β bezeichneten Wasserstoffatome (ferner auch jener des Benzolkerns) eine grosse Anzahl von *Derivaten* ableiten. Dieselben entstehen *synthetisch* z. B. durch Condensation von aromatischen, primären oder secundären Hydrazinen mit Brenztraubensäure oder gewissen Ketonen oder Aldehyden und Behandlung der entstandenen Hydrazone mit verdünnter Salzsäure oder Chlorzink (*E. Fischer*, A. **236**, 116; **242**, 372; z. B. liefert Aceton-phenylhydrazon: α-Methylindol, $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\ CH\end{matrix}>C{-}CH_3$; Propylaldehyd-phenylhydrazon: Skatol); α-Phenylindol entsteht aus Phenacylbromid und Anilin, B. **25**, 2860.

Das **Skatol**, *β-Methylindol*, $C_6H_4<\begin{matrix}NH\\ C(CH_3)\end{matrix}>CH$, findet sich in den Fäces und in einer ostindischen Holzart und entsteht u. a. bei

der Fäulniss oder Kalischmelze des Eiweisses (neben Indol). Weisse Blättchen vom Sm.-P. 95° und starkem Fäcalgeruch. Wird durch salpetrige Säure nicht roth gefärbt. Liefert mit zwei Wasserstoffatomen eine Hydroverbindung.

Das **n-Methylindol**, $C_6H_4\langle^{N(CH_3)}_{CH}\rangle CH$, entsteht aus Phenylmethylhydrazin und Brenztraubensäure, zunächst in Form seiner Carbonsäure. Oel. S.-P. 239°.

Indolcarbonsäuren, $C_8H_6N(CO_2H)$, sind synthetisch zugänglich, z. B. die β-Säure (neben α) aus Indol nach *Kolbe's* Methode mittelst Natrium und Kohlensäure. Die homologe

Skatolcarbonsäure, $C_9H_8N(CO_2H)$, bildet sich bei der Fäulniss von Eiweisskörpern, desgl. die

Skatolessigsäure, $C_9H_8N(CH_2—CO_2H)$.

Uebergang von Indol- zu Chinolinderivaten: B. **20**, 2199, 2608; **21**, 1940; **23**, 2302, 2628; **25**, R. 111.

Anhang. Cumaron- und Indazolgruppe; Thiophten.

So wie dem Pyrrol das Furan und Thiophen, so sind dem Indol analog Verbindungen, welche *statt* des *Imids Sauerstoff* oder *Schwefel* enthalten.

Cumaron, $C_6H_4\langle^{O}_{CH}\rangle CH$, ist eine den Benzolkohlenwasserstoffen, speciell dem Pseudocumol sehr ähnliche Verbindung, welche diese Kohlenwasserstoffe im Steinkohlentheer begleitet und daraus mittelst der Verbindung mit Pikrinsäure isolirt wird. Flüssigkeit vom S.-P. 170 bis 171°, von sehr indifferenter Natur, wird indess durch Mineralsäuren unter Rothfärbung verharzt. Beim Durchleiten seiner mit Benzol- (bezw. Naphtalin-) dämpfen gemischten Dämpfe durch ein glühendes Rohr entsteht Phenanthren (bezw. Chrysen). Vgl. B. **23**, 78; **25**, 2409; Synthese: B. **26**, 2968. Analoge Verbindungen: s. B. **19**, 1290, 1432, 1617, 1667, 2927.

Ferner existiren Verbindungen, welche sich von den Indolen dadurch ableiten, dass sie *statt* eines *Kernkohlenstoffatoms* ein *Stickstoffatom* enthalten, die *Indazole*. Dem Indol, C_9H_7N, entspricht das

Indazol, $C_8H_6N_2$, gleich $C_6H_4\langle^{N}_{CH}\rangle NH$ oder $C_6H_4\langle^{NH}_{CH}\rangle N$, eine schwache Base, welche indirect aus p-Nitro-o-toluidin durch Ueberführen in die Diazoverbindung, Kochen derselben mit Eisessig und dann Eliminirung der Nitrogruppe darstellbar ist. (B. **23**, 3635; **24**, 2370; **25**, 3149; **26**, 216, 2349 etc.)

Thiophten, $C_6H_4S_2$, ein durch Erhitzen von Citronensäure mit Phosphortrisulfid entstehendes Oel vom S.-P. 225°, steht zum Thiophen in gleicher Beziehung wie Naphtalin zu Benzol, enthält also zwei durch zwei orthoständige Kohlenstoffatome verschmolzene Thiophenkerne (B. **19**, 2444; **26**, 2808).

Pyridinderivate, Alkaloide u. verwandte Körper.

Die seither besprochenen aromatischen Verbindungen leiten sich vom

Benzol, C_6H_6, Naphtalin, $C_{10}H_8$, Anthracen, $C_{14}H_{10}$ etc.

als Stammkohlenwasserstoffen ab.

Denselben reihen sich einige Gruppen sehr wichtiger, stickstoffhaltiger Substanzen an, welche sich von den basischen Verbindungen:

Pyridin, C_5H_5N, *Chinolin*, C_9H_7N, *Acridin*, $C_{13}H_9N$ etc.

als Muttersubstanzen ableiten, und zwar in gleicher Weise, wie jene vom Benzol etc., also durch Ersetzung von Wasserstoff gegen Halogen, NO_2, NH_2, SO_3H, OH, CH_3, CO_2H etc.

Die Zusammensetzungsdifferenz dieser Basen unter einander beträgt je C_4H_2, ist also dieselbe, wie zwischen obigen Stammkohlenwasserstoffen, von welchen man sie auch durch Austausch von CH gegen N abgeleitet denken kann:

$$C_6H_6 - CH + N = C_5H_5N.$$

So wie Naphtalin und Anthracen ihrerseits selbst Benzolderivate sind, so sind Chinolin und Acridin einerseits Benzolabkömmlinge, andererseits Derivate des *Pyridins* (s. u.); *letzteres* ist also die *Stammbase* der ganzen zu besprechenden Classe von Verbindungen.

Es kann in manchen Punkten mit dem Benzol verglichen werden:

1. Es besitzt wie das Benzol eine sehr grosse Beständigkeit. Es zeichnet sich vor diesem sogar durch eine grössere Indifferenz gegenüber Schwefelsäure, Salpetersäure und den Halogenen aus. Erstere wirkt erst bei sehr hoher Temperatur sulfurirend, Nitropyridine sind noch nicht bekannt, ebensowenig Jodpyridine; Chlor- und Bromderivate nur in beschränkter Zahl. Pyridin wird von Salpetersäure, Chromsäure oder Kaliumpermanganat nicht verändert, ebensowenig seine Carbonsäuren.

2. Das Verhalten seiner Derivate ist im Ganzen durchaus ähnlich dem der Benzolderivate. So werden seine Homo-

logen (auch Chinolin etc.) bei der Oxydation in Pyridincarbonsäuren übergeführt, und diese Carbonsäuren liefern bei der Destillation mit Kalk Pyridin (wie Benzoësäure Benzol).

3. Die Isomerieverhältnisse sind ganz ähnliche wie bei den Benzolderivaten. So ist die Zahl der isomeren Monoderivate des Pyridins gleich derjenigen der isomeren Biderivate des Benzols, = 3, die Zahl der Biderivate des Pyridins mit gleichen Substituenten gleich derjenigen der Benzolderivate C_6H_3XXX', gleich 6, u. s. f.

4. Die Reducirbarkeit der Molecüle ist eine analoge. Wie aus Benzol Hexahydrobenzol, so entsteht aus Pyridin (aber leichter) Hexahydropyridin = Piperidin, $C_5H_{11}N$; ferner — wie aus Naphtalin Tetrahydronaphtalin — aus Chinolin leicht Tetrahydrochinolin, $C_9H_{11}N$, und aus Acridin leicht (Di)Hydroacridin, $C_{13}H_{11}N$ (analog Anthracendihydrür). Wie bei genannten Hydrüren der Benzolreihe ist einerseits weiterer Wasserstoffeintritt nicht ausgeschlossen, andererseits ist die Tendenz zur Rückbildung der Stammbasen vorhanden.

Demgemäss ist ihre *Constitution* eine derjenigen der Benzol-Kohlenwasserstoffe sehr *ähnliche* (Weiteres s. S. 496 und S. 506).

Im Gegensatz zu den neutralen Benzolkohlenwasserstoffen sind Pyridin etc. starke Basen, meist von durchdringendem Geruch; Pyridin ist in Wasser leicht, Chinolin wenig löslich. Sie destilliren (ev. sublimiren) unzersetzt, bilden mit Salz- oder Schwefelsäure meist leicht lösliche, mit Chromsäure schwer lösliche (oft charakteristische) Salze, mit Platinchlorid, Aurichlorid, Mercurichlorid etc. meist schwer lösliche Doppelsalze u. s. f.

Als Basen sind sie tertiär, also z. B. nicht acetylirbar. Mit Jodmethyl vereinigen sie sich zu quaternären Verbindungen.

Pyridin und Chinolin wie viele ihrer Homologen sind sowohl im Steinkohlentheer (in diesem auch Acridin) wie im Knochentheeröl (oleum Dippelii animale) vorhanden und daraus durch Säuren abscheidbar. Sie sind indess daraus durch wiederholte Fractionirung grossentheils nicht chemisch rein zu erhalten. Zu ihrer Reindarstellung ist man daher oft auf synthetische Methoden angewiesen.

Chinolin- und auch Pyridinbasen entstehen durch Destillation der meisten in der Natur vorkommenden Alkaloide, z. B.

Chinin, Cinchonin, Strychnin, mit Kalihydrat etc., ihre Carbonsäuren durch Oxydation solcher Alkaloide. Hieraus ergiebt sich, dass die letzteren meist Pyridinderivate sind.

Die *Alkaloide* sind Pflanzenbasen von meist sehr intensiver, giftiger oder heilkräftiger Wirkung, welche für die Medicin von grosser Bedeutung sind. Ein Theil derselben wird bei den Pyridin- bezw. Chinolinderivaten, ein anderer Theil, diejenigen, deren Beziehungen zum Pyridin oder Chinolin complicirtere oder noch wenig bekannt sind, im Capitel XXXV besprochen werden.

Gewisse Alkaloide (z. B. das Caffeïn und das Cholin) gehören übrigens anderen Classen von Verbindungen an.

In neuerer Zeit pflegt man die Bezeichnung „Alkaloide" auf die vom Pyridin abstammenden Pflanzenbasen zu beschränken.

Uebersicht
über einige Pyridin- und Chinolinderivate.

Pyridin	C_5H_5N	*Chinolin*	C_9H_7N
Chlorpyridin etc.	C_5H_4NCl	Chlorchinolin etc.	C_9H_6NCl
		Amidochinoline .	$C_9H_6N(NH_2)$
Pyridinsulfosäure	$C_5H_4N(SO_3H)$	Chinolinsulfosäuren	$C_9H_6N(SO_3H)$
Oxypyridine (3)	$C_5H_4N(OH)$	*Oxychinoline* . .	$C_9H_6N(OH)$
Methylpyridine (Picoline) (3)	$C_5H_4N(CH_3)$	*Methylchinoline* . (Chinaldin etc.)	$C_9H_6N(CH_3)$
Dimethylpyridine (Lutidine)	$C_5H_3N(CH_3)_2$	Dimethylchinoline	$C_9H_5N(CH_3)_2$
Trimethylpyrid.	$C_5H_2N(CH_3)_3$	Trimethylchinoline	$C_9H_4N(CH_3)_3$
Propylpyridine .	$C_5H_4N(C_3H_7)$	etc.	
Pyr.-carbons. (3)	$C_5H_4N(CO_2H)$	*Chinolincarbons.* .	$C_9H_6N(CO_2H)$
Pyridindicarbs. (6)	$C_5H_3N(CO_2H)_2$	Chinolindicarbons.	$C_9H_5N(CO_2H)_2$
Picolincarbons. .	$C_5H_3N(CH_3)(CO_2H)$	Chinaldincarbons.	$C_9H_5N(CH_3)CO_2H$
Dipyridin . . .	$C_{10}H_{10}N_2$	Dichinolin	$C_{18}H_{14}N_2$
Dipyridyl . . .	$C_5H_4N—C_5H_4N$	Dichinolylin . . .	$C_9H_6N—C_9H_6N$
Phenylpyridine .	$C_5H_4N(C_6H_5)$	Phenylchinoline .	$C_9H_6N(C_6H_5)$
Piperidin . . .	$C_5H_{11}N$	*Tetrahydrochinolin*	$C_9H_{11}N$

XXXIII. Pyridingruppe, $C_nH_{2n-5}N$.

(Uebersicht s. v. S.)

Vergl. *Buchka*: Chemie des Pyridins, Braunschweig, Vieweg.

Die Pyridingruppe umfasst das Pyridin selbst nebst seinen Homologen, Carbonsäuren und deren näheren Derivaten.

Die aus dem Steinkohlentheer- und Thieröl gewonnenen Homologen des Pyridins sind als Picolin (C_6H_7N), Lutidin (C_7), Collidin (C_8), Parvolin (C_9), Corindin (C_{10}) etc. bezeichnet worden; die auf diese Formeln der empyrischen Analyse nach stimmenden Fractionen repräsentiren aber keine chemischen Individua, sondern sind noch Gemische von isomeren und zum Theil homologen Basen.

Alle Pyridinhomologen unterscheiden sich vom Pyridin selbst, wie die Benzolhomologen vom Benzol, durch ihre leichte Oxydirbarkeit zu Carbonsäuren des Pyridins:

$$C_5H_3N(CH_3)(C_2H_5) \text{ giebt } C_5H_3N(CO_2H)_2.$$

Bildung. 1. Pyridinbasen entstehen durch trockene Destillation mancher stickstoffhaltigen organischen Substanzen und sind daher im Steinkohlentheer, im Knochenöl, in den Destillationsproducten bituminöser Schiefer etc. vorhanden.

2. Durch Destillation von Cinchonin mit Kali entsteht neben anderen Producten Lutidin.

3. Aus seinen Homologen entsteht Pyridin durch Oxydation zu Carbonsäuren und Abspaltung der Kohlensäure aus diesen (s. o.).

3ª. Aus Chinolin erhält man Pyridin durch Oxydation des ersteren zu Chinolinsäure, $C_5H_3N(CO_2H)_2$, und Abspaltung von Kohlensäureanhydrid.

4. Durch Destillation von Acroleïnammoniak (S. 147) entsteht β-Methylpyridin, analog aus Crotonaldehydammoniak oder Aldehydammoniak (S. 146) Collidin (*Baeyer*, A. 155, 283, 297).

4ª. Erhitzen von Glycerin mit Ammoniumphosphat oder mit Acetamid und Phosphorsäureanhydrid liefert β-Methylpyridin.

5. Durch Erhitzen von Aethylidenchlorid (-bromid) mit alkoholischem Ammoniak entsteht Aldehydin, $C_8H_{11}N$.

6. Beim Erwärmen von Acetessigester mit Aldehydammoniak entsteht der „*Dihydrocollidindicarbonsäureester*“:

$$2\,C_6H_{10}O_3 + CH_3.CHO + NH_3 = C_5N(H)_2(CH_3)_3(CO_2R)_2 + 3\,H_2O.$$

d. i. ein zweifach hydrirter Trimethylpyridindicarbonsäureäthylester. Dieser verliert durch Einwirkung von salpetriger Säure die zwei „Hydro-" Wasserstoffatome und bildet *Collidindicarbonsäureester*, $C_5N(CH_3)_3(CO_2R)_2$, aus welchem durch Verseifung und Kohlensäureabspaltung *Collidin* entsteht.

Wichtige synthetische Methode (*Hantzsch*, A. 215, 1 etc.).

Verwendet man statt Aldehydammoniak die Ammoniakverbindungen anderer Aldehyde, so erhält man analog Basen von der Formel

$$C_5H_2N(CH_3)_2(C_nH_{2n+1}).$$

In obiger Reaction kann auch ein Molecül Acetessigester durch ein Molecül Aldehyd ersetzt werden, z. B.:

$$C_6H_{10}O_3 + 2CH_3.CHO + NH_3 = C_5H_2(H_2)N(CH_3)_2.CO_2R + 3H_2O;$$

man erhält so die Monocarbonsäureester von Dimethyl- etc. -dihydropyridin. Ferner lassen sich anstatt Acetessigester andere β-Ketonsäureester, sowie β-Diketone verwenden (B. 24, 1662; vgl. ferner 26, 2734).

7. 1,5-Diketone liefern mit Hydroxylamin unter Abspaltung von 3 Mol. Wasser Pyridin-, mit Ammoniak unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser Dihydropyridinderivate (A. 281, 33).

8. Durch Erhitzen von Pyrrolkalium, C_4H_4NK, mit Chloroform entsteht Chlorpyridin, C_5H_4NCl; mit Methylenchlorid Pyridin.

9. Aus salzsaurem Pentamethylendiamin, $C_5H_{10}(NH_2)_2$, entsteht durch rasches Erhitzen *Piperidin* (*Ladenburg*, B. 18, 2956, 3100):

$$C_5H_{10}(NH_2)_2, HCl = C_5H_{11}N + NH_4Cl;$$

aus Piperidin resultirt alsdann Pyridin durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 300° (*Königs*) oder in Essigsäurelösung mit Silberacetat auf 180°:

$$C_5H_{11}N - 6H = C_5H_5N.$$

10. Salzsaures *Piperidin* entsteht ferner glatt beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von ε-Chloramylamin (S. 204); *Gabriel*, B. 25, 421, sowie aus Amidovaleraldehyd (s. d.) durch Zink und Salzsäure.

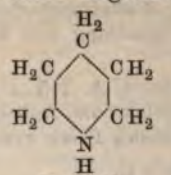
11. Ein *Tetrahydropicolin*, wahrscheinlich identisch mit α-Pipecolein (s. S. 501), bildet sich beim Behandeln von δ-Brombutylmethylketon, $CH_2Br-(CH_2)_3-CO-CH_3$, mit Ammoniak (*Lipp*, A. 289, 173).

12. Die Amide der Citronensäure, z. B. das Monamid, $C_6H_7O_6(NH_2)$, liefern beim Erhitzen mit Schwefelsäure die Citrazinsäure (Dioxypyridin-γ-carbonsäure, *Hofmann*); die Acetondicarbonsäure Trioxypyridin (B. 19, 2694).

13. Manche Verbindungen der *Pyron*gruppe (S. 502) gehen durch Einwirkung von Ammoniak in Pyridinderivate über (vgl. A. 285, 35).

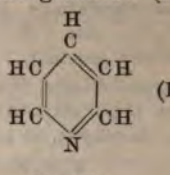
14. *Homologe* des Pyridins entstehen aus letzterem durch Erhitzen mit Alkyljodid auf 300° (*Ladenburg*), wie Toluidin aus Methylanilin.

Constitution. Die Constitution des Piperidins und Pyridins wird durch folgende Formeln ausgedrückt (*Körner* 1869):



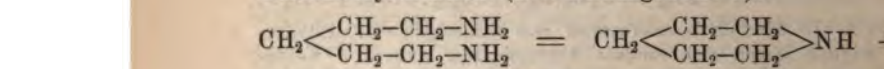
Piperidin

und



Pyridin (I).

Diejenige des Piperidins folgt u. a. aus seiner Bildung aus Pentamethylendiamin (s. o. Bildungsweise 9):



Das *Piperidin* enthält daher einen *sechsgliedrigen Ring* von *fünf Methylengruppen* und *einer Imidgruppe*, und ist ein vollkommenes Analogon des Hexamethylens. Es wird hiernach als *Pentamethylenimin* bezeichnet.

Für diese Constitution des Piperidins sprechen ferner seine Synthesen nach (9), sowie seine Abbau-(„Aufspaltungs-") Producte: es liefert 1) beim Behandeln seines Benzoylderivates mit Permanganat δ-Aminovaleriansäure (B. **24**, 3687) und 2) durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd δ-Aminovaleraldehyd, dann Glutarsäure und Ammoniak (B. **26**, 2991).

Die Constitution des Pyridins folgt:

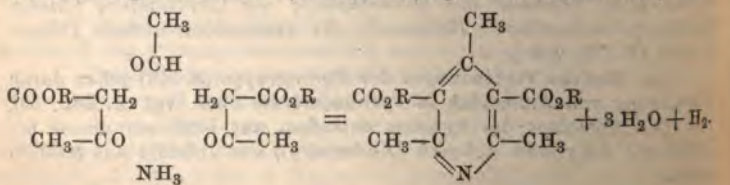
1. aus seiner nahen Beziehung zum Piperidin;
2. aus der Bildung von Pyridindicarbonsäure aus Chinolin (s. o.):

$$C_9H_7N + 9\,O = C_5H_3N(CO_2H)_2 + H_2O + 2\,CO_2,$$

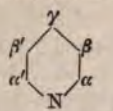
im Verein mit den die Constitution des Chinolins erweisenden Thatsachen (s. S. 506);

3. aus der völligen Uebereinstimmung der beobachteten Isomerieverhältnisse mit der Theorie (s. u.);
4. aus dem beobachteten Uebergang von Aethylpyridin in Aethylbenzol beim Erhitzen von Pyridin mit Jodäthyl (Ann. **247**, 14).

Die Bildung des Collidindicarbonsäureesters (S. 494) vollzieht sich hiernach folgendermaassen (B. **18**, 1744; vgl. a. B. **28**, R. 1002):



Es sind je *drei isomere Monoderivate* des *Pyridins* bekannt (S. 492). Dies stimmt damit überein, dass man das Pyridin als eine Art Monoderivat des Benzols betrachten kann (CH ist gegen N ersetzt); die Monoderivate des Pyridins sind daher vergleichbar mit den Benzolbiderivaten, und ihre Zahl also drei. Man bezeichnet dieselben an der Hand des folgenden Pyridinschemas:



(II)

als *α*-, *β*- und *γ*- *Derivate* des Pyridins.

Zur *Ermittelung* des *chemischen Orts* einer vorhandenen Gruppe sucht man dieselbe gegen Carboxyl auszutauschen; erhält man Picolinsäure (s. u.), so steht sie in *α*-, erhält man Nicotinsäure oder Isonicotinsäure (s. u.), so steht sie in *β*- resp. *γ*-Stellung, dem entsprechend, dass man in diesen Säuren die *α*-, *β*- oder *γ*-Stellung des Carboxyls durch besondere Beweise festgestellt hat (s. Monatsh. f. Chemie **1**, 800; **4**, 436, 453, 595; B. **17**, 1518; **18**, 2967; **19**, 2432).

Biderivate des Pyridins mit gleichen Substituenten können in *sechs isomeren Formen* existiren. Thatsächlich sind z. B. die sechs Dicarbonsäuren bekannt (*αα'*-, *αβ*-, *αγ*-, *αβ'*, *βγ*- und *ββ'*-, s. S. 500).

Specielle Pyridinformel. Das obige Pyridinschema (II) hat vor (I) (S. 496) den Vorzug, dass es nur die Idee der ringförmigen Bindung der fünf Kohlenstoffatome und des Stickstoffs ausdrückt, ohne auf die Bindungsart der jedesmaligen vierten Affinität der Kohlenstoffatome und der dritten Affinität des Stickstoffs einzugehen (analog dem Sechseckschema des Benzols).

Ausser der *Körner*'schen Formel wurde auch öfters eine solche in Betracht gezogen, welche ähnlich wie die *Dewar*'sche Benzolformel (S. 333) neben zwei Doppelbindungen (zwischen den Kohlenstoffen *α* und *β*, sowie *α'* und *β'*) eine Parabindung, die den Stickstoff mit dem *γ*-Kohlenstoff verbindet, aufweist (*Riedel*, *Bernthsen*; vgl. *Kekulé*, in *v. Richter's* Lehrb. der organ. Chem. 1896, II, 519). Neuerdings nimmt man im Pyridin auch centrale Bindungen (drei Parabindungen) an, wie in der *Claus*'schen Benzolformel (vgl. S. 332; B. **24**, 3151).

Zu beachten ist die Isomerie von Picolin, C_6H_7N, und Anilin, $C_6H_5 . NH_2$, die sich bei den Homologen wiederholt.

Pyridin.

Das **Pyridin**, C_5H_5N (*Anderson* 1851), wird aus dem Steinkohlentheer dargestellt und ist chemisch rein durch Erhitzen seiner Carbonsäuren mit Kalk zu erhalten. Es findet sich im käuflichen Ammoniak. Farblose, intensiv und charakteristisch

riechende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit vom S.-P. 115°. Bildet ein schwer lösliches Ferrocyanat, das zu seiner Reinigung dienen kann. Findet als Mittel gegen Asthma Verwendung; dient ferner zur Denaturirung des Alkohols. Durch Eintragen von Natrium in seine heisse alkoholische Lösung wird Wasserstoff gebunden unter Entstehung von Piperidin (B. **17**, 315, *Ladenburg*, s. S. 501).

Starkes Erhitzen mit Jodwasserstoff führt in Normal-Pentan über.

Die Ammoniumjodide, z. B. C_5H_5N, CH_3J, geben beim Erwärmen mit Kali einen charakteristischen, stechenden Geruch, welcher zum *Nachweis* von Pyridinbasen verwendet werden kann und auf der Bildung von **Dihydromethylpyridin,** $C_5H_4.H_2.N(CH_3)$, beziehungsweise Dihydroalkylpyridin beruht (*Hofmann*, B. **14**, 1497); bei gleichzeitiger Oxydation entstehen hierbei alkylirte Pyridone (s. u.).

Durch Einwirkung metallischen Natriums wird Pyridin polymerisirt zu **Dipyridin,** $C_{10}H_{10}N_2$ (Oel, S.-P. 286 bis 290°), unter gleichzeitiger Bildung des dem Diphenyl (S. 445) entsprechenden **γ-Dipyridyls,** $C_5H_4N—C_5H_4N, = C_{10}H_8N_2$ (lange Nadeln, Sm.-P. 114°), welche beide durch Oxydation Isonicotinsäure geben. Auch ein isomeres **m-Dipyridyl** ist dargestellt; es giebt durch Oxydation Nicotinsäure.

Das Pyridin ist bromirbar, nicht nitrirbar (wohl gewisse Abkömmlinge); ferner sulfirbar, unter Bildung von **β-Pyridinsulfosäure,** $C_5H_4N.(SO_3H)$, aus welcher man (durch Cyankalium) **β-Cyanpyridin,** $C_5H_4N.CN$, und (durch Kalischmelze) β-Oxypyridin darstellen kann.

Die drei **Oxypyridine, „Pyridone“,** $C_5H_4N(OH)$ (α-, β-, γ-), sind zumal aus den Oxypyridincarbonsäuren durch Abspaltung von Kohlensäure darstellbar. α-: Sm.-P. 107°, β-: Sm.-P. 124°, γ-: Sm.-P. 148°. Sie haben den Charakter von Phenolen und werden durch Eisenchlorid roth resp. gelblich gefärbt. Aehnlich wie beim Phloroglucin ist bei ihnen ausser der tertiären Form noch eine secundäre Form zu berücksichtigen; erstere erinnert an die Lactame, letztere an die Lactime (S. 430). Während freies α-Oxypyridin ein wirkliches Phenol ist (B. **28**, 1624), kommt für das γ-Oxypyridin weniger die „Phenol“-Formel $C_2H_2\left\langle\begin{matrix}C(OH)\\N\end{matrix}\right\rangle C_2H_2$, als die „Pyridon“-Formel $C_2H_2\left\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\right\rangle C_2H_2$ in Betracht, welche ein *Ketodihydropyridin* vorstellt. Man kennt die beiden aus diesen Formen durch Austausch von H (des OH resp. NH) gegen CH_3 hervorgehenden Methylderivate, das **Methoxypyridin** und das **Methylpyridon** (M. f. Ch. **6**, 307, 320; B. **24**, 3144).

Trioxypyridin, $C_5H_5NO_3$. Durch Condensation von Acetondicarbonsäureester mit Ammoniak entsteht das **Glutazin,** $C_5H_6N_2O_2$ (farblose, alkalilösliche Tafeln), welches durch kochende Salzsäure in Ammoniak und Trioxypyridin (mikroskopische, gelbliche Prismen

oder Nadeln) verwandelt wird. (Constit.: B. **20**, 2655; s. a. B. **19**, 2694.)

Amidopyridine etc.: B. **27**, 1317.

Homologe des Pyridins (vergl. *Ladenburg*, A. **247**, 1).

Methylpyridine, $C_5H_4N(CH_3)$, **Picoline.** Die Picoline sind alle drei im Thieröl und im Steinkohlentheer enthalten. Die β-Verbindung entsteht aus Acroleïnammoniak (S. 147); aus Strychnin durch Erhitzen mit Kalk; ferner als Nebenproduct beim Destilliren von salzsaurem Trimethylendiamin. Unangenehm durchdringend riechende, dem Pyridin sehr ähnliche Flüssigkeiten, welche durch Oxydation α-, β- oder γ-Pyridincarbonsäure geben.

α-: S.-P. 129°; β-: S.-P. 142°; γ-: S.-P. 142 bis 144°.

Aethylpyridine, $C_5H_4N(C_2H_5)$, sind bekannt; die α-Verbindung wird durch Abbau des Tropins erhalten. S.-P. 148°.

Propyl- und **Isopropylpyridine**, $C_5H_4N(C_3H_7)$, sind wegen ihrer nahen Beziehung zum Coniin genauer untersucht worden. Darstellung nach S. 495, 14. Das **Conyrin**, $C_8H_{11}N$ (fl., S.-P. 166 bis 168°), welches durch Erhitzen von Coniin, $C_8H_{17}N$, mit Zinkstaub entsteht und mit Jodwasserstoff erhitzt wieder Coniin liefert, ist α-Normalpropylpyridin.

α-Allylpyridin, $C_5H_4N(C_3H_5)$, entsteht durch Erhitzen von α-Picolin mit Aldehyd:

$$C_5H_4N.CH_3 + OHC{-}CH_3 = C_5H_4N.CH{=}CH{-}CH_3 + H_2O.$$

Durch Reduction geht es in (inactives) Coniin über. S.-P. 189 bis 190°.

Dimethylpyridine, $C_5H_3N(CH_3)_2$, **Lutidine.** Im Knochenöl und im Theeröl sind drei Lutidine nachgewiesen worden. Ueber synthetische Bildung s. S. 495. Das α-γ-Lutidin hat den S.-P. 157°, die α-α'-Verbindung den S.-P. 142 bis 143°; die β-β'-Verbindung den S.-P. 169 bis 170°.

Collidine, $C_8H_{11}N$ (isomer den Propylpyridinen). Im Knochenöl. Aus Cinchonin und Kali erhalten. Das aus Acetessigester und Aldehydammoniak (S. 494) entstehende Collidin (α-α'-γ) siedet bei 171 bis 172°. Das „**Aldehydin**" (aus Aldehyd, S. 494) ist β'-Aethyl-α-Methyl-pyridin (B. **21**, 294).

α- und β-Phenylpyridin, $C_5H_4N(C_6H_5)$, sind analog dem Diphenyl. Vgl. M. f. Ch. **4**, 456, 473.

Carbonsäuren des Pyridins (vergl. *Weber*, A. **241**. 1).

Sämmtliche theoretisch möglichen Carbonsäuren sind dargestellt.

Pyridinmonocarbonsäuren, $C_5H_4N(CO_2H)$, entstehen durch Oxydation aller Pyridinderivate, welche nur eine kohlenstoffhaltige Seitenkette enthalten, also von Methyl-, Propyl-

Phenyl- etc. -pyridin; ferner aus den Pyridindicarbonsäuren durch Austritt eines Carboxyls (wie Benzoësäure aus Phtalsäure). Hierbei wird von den beiden Carboxylen zunächst das dem Stickstoff näher stehende eliminirt. Die Nicotinsäure entsteht auch durch Oxydation des Nicotins. Sie vereinigen in sich den Charakter des basischen Pyridins und einer Säure und sind daher dem Glycocoll vergleichbar; mit Salzsäure etc. entstehen Salze, mit Mercurichlorid, Platinchlorid etc. Doppelsalze, aber andererseits bilden sie auch als Säuren Salze, unter denen oft die Kupfersalze zur Abscheidung von Werth sind:

Constitution: *Skraup* und *Cobenzl*, Monatsh. f. Ch. 4, 436.

α-Säure = **Picolinsäure**, Sm.-P. 135°, Nadeln;
β- „ = **Nicotinsäure**, „ 231°, „ ;
γ- „ = **Isonicotinsäure**, „ 309° (im Rohr), Nadeln.

Alle drei Säuren (wie auch die β-γ-Dicarbonsäure) gehen beim Kochen mit Natriumamalgam in stark alkalischer Lösung unter Abgabe von Ammoniak in gesättigte, zweibasische Oxysäuren der Fettreihe über (*Weidel*, M. f. Ch. 11, 501).

Die Pyridin-mono- und -dicarbonsäuren, mit Carboxyl in α-Stellung, geben mit Eisenvitriol eine rothgelbe Färbung (*Skraup*).

Pyridindicarbonsäuren, $C_5H_3N(CO_2H)_2$. Schmelzpunkte:

α-β- = **Chinolinsäure**	ca. 190°	α-β'- = *Isocinchomeronsäure*	236°
α-γ- = **Lutidinsäure**	235°	β-β'- = *Dinicotinsäure*	323°
α-α'- = *Dipicolinsäure*	226°	β-γ- = *Cinchomeronsäure*	249°.

Die Chinolinsäure, das Analogon der Phtalsäure (glänzende, kurze Prismen), entsteht durch Oxydation des Chinolins wie erstere aus Naphtalin; die Cincho- und Isocinchomeronsäure durch Oxydation von Cinchonin und Chinin. Für die Chinolinsäure folgt aus ihrer obigen Bildungsweise die Constitution α-β-.

Desgleichen sind *Pyridintricarbonsäuren*, $C_5H_2N(CO_2H)_3$, durch Oxydation von Chinin, Cinchonin (**Carbocinchomeronsäure**), von Berberin (**Berberonsäure**) etc. erhalten worden.

Die **Pyridinpentacarbonsäure** (aus Collidindicarbonsäure) hat keine basischen Eigenschaften mehr. Sie verliert leicht Kohlensäure.

Oxypyridincarbonsäuren entstehen bei der Einwirkung von Ammoniak auf manche Pflanzensäuren, besonders auf Carbonsäuren von Derivaten des Pyrons (S. 503). So geht die aus Aepfelsäure darstellbare Cumalinsäure durch Ammoniak über in

α'-Oxy-β-nicotinsäure, $C_5H_3N(OH)(CO_2H)$, farblose Krystalle vom Sm.-P. 303°. Analog entsteht

γ-Oxydipicolinsäure, $C_5H_2N(OH)(CO_2H)_2$, aus Chelidonsäure (S. 503) durch Ammoniak.

Bei der Entstehung der Alkaloide aus Pflanzensäuren dürften ähnliche Vorgänge stattfinden (vgl. auch die Piperidinsynthese aus Aminovaleraldehyd).

Citrazinsäure, = α-α-Dioxy-isonicotinsäure: s. S. 495. Ist auch im Saft schlecht gehaltener Rüben aufgefunden worden.

Hydroderivate des Pyridins.

Der Theorie nach können Di-, Tetra- und Hexa-hydropyridine existiren. Letztere nennt man allgemein „*Piperidine*", z. B. Pipecoline, $C_5H_{10}N(CH_3)$, Lupetidine, $C_5H_9N(CH_3)_2$, Copellidine, $C_5H_8N(CH_3)_3$; die Tetra-hydroverbindungen, „*Piperideïne*".

Dihydromethylpyridin: siehe S. 498.

Dihydrocollidindicarbonsäure: siehe S. 494.

Tetrahydropyridin, *Piperideïn*, Synthese s. B. **25**, 2782.

α-Pipecoleïn, $C_6H_{11}N$, entsteht aus Piperidin (B. **20**, 1645), sowie synthetisch (?, s. S. 495, 11); über optisch active Modif. s. B. **29**, 43.

α-Oxäthyl-n-Methyltetrahydropyridin, aus α-Pipecoleïn durch Formaldehyd erhalten ($CH_3—NC_5H_7—CH_2—CH_2OH$) ist isomer mit Tropin (s. d.) und von diesem ganz verschieden.

Piperidin, $C_5H_{11}N$ (*Werthheim, Rochleder*, 1850).

Findet sich in Verbindung mit Piperinsäure, $C_{12}H_{10}O_4$ (S. 440), im Pfeffer in Form des Alkaloids **Piperin,** $C_{17}H_{19}NO_3$, $= C_5H_{10}N—C_{12}H_9O_3$, Piperylpiperidin (Prismen, Sm.-P. 129°), aus dem es durch Kochen mit Kali dargestellt werden kann.

Bildung aus Pyridin und aus Pentamethylendiamin s. S. 498 u. 495.

Das Piperidin ist eine farblose Flüssigkeit, in Wasser und Alkohol leicht löslich (S.-P. 106°), von eigenthümlichem, pfefferartigem Geruch und von stark basischen Eigenschaften. Bildet krystallisirte Salze. Sein Imidwasserstoff ist ersetzbar gegen Alkyl und Säureradicale. Beim Ueberleiten der mit Alkohol gemischten Dämpfe über Zinkstaub entstehen homologe (äthylirte) Piperidine.

Uebergang durch H_2O_2 in Aminvaleraldehyd und Rückbildung daraus s. S. 229.

Als secundäre Base liefert Piperidin durch Methylirung zunächst das tertiäre **n-Methylpiperidin,** $C_5H_{10}N(CH_3)$, welches sich wieder mit Jodmethyl zu einem Ammoniumjodid vereinigt. Das zugehörige Oxydhydrat zerfällt bei der Destillation nicht rückwärts, sondern unter Sprengung des Ringes, indem sog. „*Dimethylpiperidin*", $CH_2=CH.CH_2.CH_2.CH_2.N(CH_3)_2$, entsteht (A. **279**, 344; vgl. aber A. **279**, 344). Wird dieses letztere abermals mit Jodmethyl behandelt, so resultirt ein Ammoniumjodid, welches beim Destilliren den Stickstoff als Trimethylamin abspaltet und den Kohlenwasserstoff Piperylen, C_5H_8 (S. 65) liefert. *Hofmann*, B. **14**, 660; ferner B. **16**, 2058; A. **264**, 310.

Coniin, *rechtsdrehendes α-Normalpropylpiperidin*, $C_8H_{17}N$, $=C_5H_{10}N(C_3H_7)$, ist das giftige Princip des Schierlings (Conium maculatum). Farblose, betäubend riechende Flüssigkeit, S.-P. 168°, in Wasser ein wenig löslich. Rechtsdrehend. Jodwasserstoff reducirt in starker Hitze zu Normal-Octan, Salpetersäure oxydirt zu Buttersäure, Kaliumpermanganat zu Picolinsäure (daher α-Stellung).

Synthetisch ist es von *Ladenburg* aus α-Allylpyridin (S. 499) durch Reduction mit Natrium in alkoholischer Lösung erhalten worden (B. **19**, 2578):

$$C_5H_4N(C_3H_5) + 8H = C_5H_{10}N(C_3H_7).$$

Hierbei entsteht zunächst optisch-inactives α-Normalpropylpiperidin, welches sich durch Krystallisation des weinsauren Salzes in Coniin (Rechtsconiin) und ein diesem höchst ähnliches **Linksconiin** spaltet. Die Beziehung dieser beiden Basen zu einander und zur inactiven Modification ist dieselbe wie zwischen d- und l-Weinsäure und Traubensäure (s. B. **19**, 2578; **27**, 3062). Bei anderen α-Alkylpiperidinen bestehen analoge Verhältnisse (A. **247**, 64, 80 ff.).

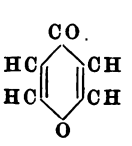
Coniin verhält sich bei durchgreifender Behandlung mit Jodmethyl ähnlich wie Piperidin (s. o.); Endproduct ist Conylen, C_8H_{14} (S. 65).

Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$, $= C_{10}H_8(H_6)N_2$, ist der giftige Bestandtheil des Tabaks und der Tabakspflanze. Oelige, in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliche, starke, zweiwerthige Base von betäubendem Geruch, in Wasserstoffgas unzersetzt destillirbar, sich an der Luft schnell bräunend. S.-P. etwa 250°.

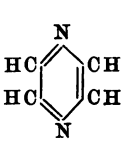
Giebt durch Permanganat Nicotinsäure, ist daher ein β-Pyridinderivat. Früher als Hexahydrodipyridyl betrachtet, scheint es nach *Pinner* (B. **26**, 292; **27**, 1053) ein Pyridyl-n-Methylpyrrolidin, $C_5H_4N.C_4H_7(NCH_3)$, zu sein, wobei das Methylpyrrolidin mit dem β-Kohlenstoff des Pyridins verknüpft ist.

Ueber *Tropin* und *Ecgonin*, zwei complicirtere Pyridinabkömmlinge s. Atropingruppe.

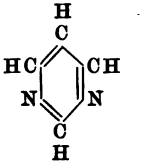
Anhang: Pyron; Pyrazin; Pyrimidin; Morpholin etc.



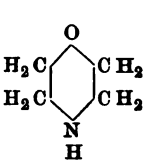
Pyron



Pyrazin



Pyrimidin



Morpholin.

1. **Pyron**, *Pyrokoman*, $C_5H_4O_2$, eine neutrale Verbindung vom Sm.-P. 32° und S.-P. ca. 212°, und das stellungsisomere **Cumalin**,

α-Pyron, $C_5H_4O_2$ (CO und O im Ringe benachbart, auch als *δ*-Lacton zu betrachten), sind die Muttersubstanzen folgender Verbindungen:

Komansäure und **Cumalinsäure**, $C_5H_3O_2(CO_2H)$, **Chelidonsäure**, $C_5H_2O_2(CO_2H)_2$, **Mekonsäure**, $C_5HO_2(OH)(CO_2H)_2$, der **Pyromekonsäure**, $C_5H_3O_2(OH)$ u. a. S. Die *Chelidonsäure* findet sich im Schöllkraut und ist durch Kohlensäureabspaltung in Komansäure und Pyron überführbar. Die *Mekonsäure* ist im Opium enthalten und geht durch Kohlensäureabspaltung in Pyromekonsäure über. Die *Cumalinsäure* entsteht aus Aepfelsäure nach S. 249. Diese Verbindungen tauschen bei Behandlung mit Ammoniak ein Sauerstoffatom gegen Stickstoff aus unter Bildung von Pyridinderivaten (s. z. B. B. **17**, 2384). — Synthesen z. B. B. **20**, 154; **24**, 111, Ref. 575; A. **257**, 253; **262**, 89; **273**, 164.

2. **Pyrazin**, *Aldin*, $C_4H_4N_2$, farblose Prismen, Sm.-P. 47°, S.-P. 118°, besitzt basischen Charakter (J. pr. Ch. **51**, 449) und ist die Muttersubstanz der *Ketine*, z. B. **Ketin**, = *Dimethylpyrazin*, $C_4H_2(CH_3)_2N_2$, welches durch Reduction des Isonitrosoacetons resp. durch Condensation des Aminoacetons erhalten wird (S. 153; B. **19**, 2524; **21**, 19).

Durch Anlagerung von sechs Wasserstoffatomen an Pyrazin entsteht **„Piperazin"**, identisch mit Diäthylendiamin (S. 204) und seiner Harnsäure-lösenden Wirkung wegen bei Gicht- und Steinleiden verwendet.

3. **Pyridazin**, *o-Pyrazin*, $C_4H_4N_2$, besitzt ähnliche Constitution wie Pyrazin, aber die Stickstoffatome in Orthostellung; flüssig, wasserhell, von schwachem Pyridingeruch; S.-P. 208° (B. **28**, 454).

4. **Pyrimidin**, *Miazin*. Von dieser (unbekannten) Stammsubstanz leiten sich ab die sog. **Kyanmethine**, welche durch Polymerisation der Nitrile entstehen, und eine Reihe von Verbindungen, welche durch Einwirkung von Acetessigester auf Amidine sich bilden; ferner das Alloxan (S. 291). Vergl. *E. v. Meyer*, J. pr. Ch. **39**, 188, 262; *Pinner*, B. **18**, 759, 2845; **23**, 3820; **26**, 2122.

Ein ähnlicher Sechsring wie den Pyrimidinen, aber mit drei symmetrisch vertheilten Stickstoffatomen, scheint gewissen

5. **Tricyaniden** zu Grunde zu liegen, z. B. dem *Kyaphenin*, $C_3N_3 \cdot (C_6H_5)_3$, welches aus Benzonitril, Benzoylchlorid und Salmiak bei Gegenwart von Chloraluminium entsteht (B. **25**, 2263; vgl. a. Cyanverbindungen).

6. **Morpholin**, C_4H_9NO. Ein Methylderivat dieser Base, das **Methylmorpholin**, $(CH_3)N{<}\begin{matrix}CH_2—CH_2\\CH_2—CH_2\end{matrix}{>}O$, entsteht aus dem *Dioxäthyl-amin*, $NH{<}\begin{matrix}CH_2—CH_2 \cdot OH\\CH_2—CH_2 \cdot OH\end{matrix}$ (S. 204), durch Methylirung, und darauf folgendes Erhitzen mit Salzsäure und dann Alkali (indirecte Wasserentziehung). Flüssige Base vom S.-P. 117°, die physicalisch und chemisch an Methylpiperidin erinnert (*Knorr*, B. **22**, 2081). Beziehung zu Morphin: s. d. und B. **27**, 1144.

XXXIV. Chinolin- und Acridingruppe; Azine.

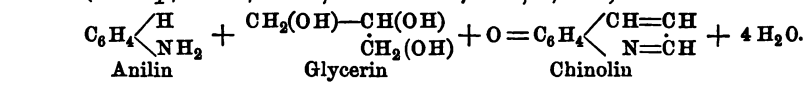
A. Chinolingruppe, $C_nH_{2n-11}N$.

Die Chinolingruppe umfasst das Chinolin, seine Substitutionsproducte, Homologen, Carbonsäuren etc., welche alle in ihrem Verhalten an die bezüglichen Verbindungen der Pyridingruppe erinnern. Vergl. die Uebersicht S. 493.

Das Chinolin verhält sich zum Pyridin wie das Naphtalin zum Benzol (s. u. Constitution).

Bildung. 1. Durch trockene Destillation stickstoffhaltiger organischer Verbindungen (daher im Steinkohlen- und Braunkohlentheer), und aus Alkaloiden nach S. 494. Das Cinchonin liefert beim Erhitzen mit Kali Chinolin (*Gerhardt* 1842), das Chinin Methoxychinolin (S. 508).

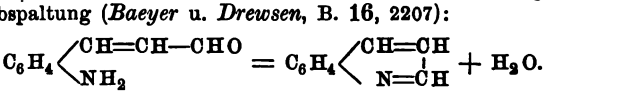
2. Durch Erhitzen von Anilin mit Glycerin und Schwefelsäure bei Gegenwart von Nitrobenzol entsteht *Chinolin* (*Skraup*, B. **14**, 1002; M. f. Ch. **1**, 316; **2**, 141):



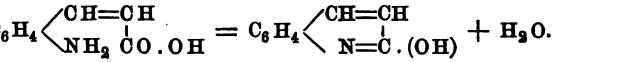
Anilin — Glycerin — Chinolin

Das Nitrobenzol wirkt nur als Oxydationsmittel und kann z. B. durch Arsensäure ersetzt werden. Als Zwischenproduct bei der Reaction ist Acroleïn anzunehmen, welches mit Anilin zunächst zu Acroleïnanilin, $C_6H_5 . N{=}CH{-}CH{=}CH_2$, zusammentritt. Die Homologen und Analogen des Anilins liefern bei entsprechender Reaction Homologe und Analoge des Chinolins. Bei Verwendung von Naphtylamin entstehen die complicirteren Naphtochinoline (s. u.).

3. Chinolin bildet sich aus o-Amidozimmtaldehyd durch Wasserabspaltung (*Baeyer* u. *Drewsen*, B. **16**, 2207):



In analoger Weise entsteht aus o-Amidozimmtsäure das Carbostyril, = α-Oxychinolin (*Baeyer*):

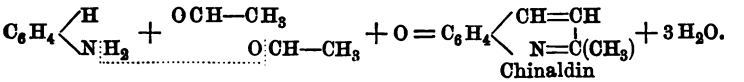


Historisch wichtig ist eine z. Th. analoge Synthese des Chinolins aus Hydrocarbostyril (S. 431) durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Reduction des gebildeten Dichlorchinolins, $C_9H_5NCl_2$, mittelst Jodwasserstoff (*Baeyer*, B. **12**, 1320).

4. Beim Erhitzen von Anilin mit Aldehyd (Paraldehyd) und Salzsäure entsteht *α-Methylchinolin* (Chinaldin) (*Doebner* und *v. Miller*):

$$C_6H_5.NH_2 + 2\,C_2H_4O + O = C_{10}H_9N + 3\,H_2O.$$

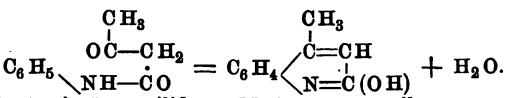
Zwischenproduct ist hierbei das aus Aldehyd und Anilin zuerst entstehende Aethylidenanilin (s. B. **24**, 1720; **25**, 2072):



Chinaldin

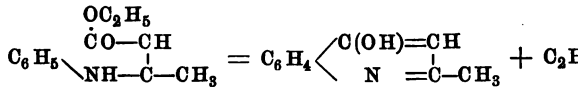
Auch hier sind wieder statt des Anilins die verschiedensten anderen primären aromatischen Amine verwendbar. Ferner können statt Paraldehyd andere Aldehyde in Reaction gebracht werden (B. **18**, 3361); auch Ketone reagiren (s. z. B. B. **19**, 1394).

5. Anilin und Acetessigsäure vereinigen sich (über 110°) zu *Acetessigsäure-anilid*, $CH_3—CO—CH_2—CO.NH.C_6H_5$, aus welchem durch Wasserabspaltung γ-Methyl-α-oxychinolin („Methylcarbostyril" oder „α-Oxy-γ-lepidin") entsteht (*Knorr*, A. **236**, 75):

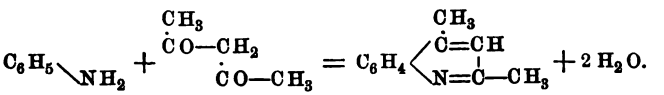


Acetessigsäureanilid γ-Methylcarbostyril

Die Vereinigung von Anilin und Acetessigester kann auch (unter 100°) in der Art erfolgen, dass *β-Phenylamidocrotonsäureester*, $C_6H_5—NH—C(CH_3)=CH—CO_2C_2H_5$, entsteht, welcher durch Erhitzen γ-Oxychinaldin liefert (*Conrad-Limpach*, B. **20**, 944):

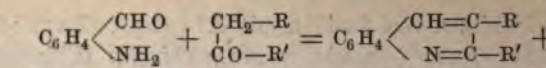


Analog dem Acetessigester condensiren sich mit Anilin auch β-Diketone oder β-Ketoaldehyde, ferner auch Gemische von Ketonen und Aldehyden, oder von Aldehyden, welche unter sich condensirt β-Diketone oder β-Ketoaldehyde bilden (S. 230; *C. Beyer*, B. **20**, 1767). Mit Acetylaceton entsteht z. B. *α-γ-Dimethylchinolin*:



Diese Reactionen sind nahe verwandt mit den sub 4. besprochenen.

6. o-Aminobenzaldehyd vermag sich mit Aldehyden und mit Ketonen unter dem Einfluss verdünnter Natronlauge zu condensiren unter Bildung von Chinolinderivaten (*Friedländer*, B. **15**, 2574; **16**, 1833, **25**, 1752):



Mit Aldehyd entsteht Chinolin, mit Aceton Chinaldin.

Auch Acetophenon, Acetessigester, Malonsäureester, Diketone etc. und andererseits Anthranilsäure reagiren in diesem Sinne.

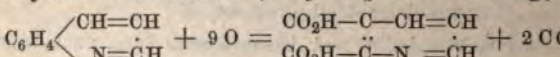
7. Chinolin entsteht beim Ueberleiten von Allylanilin über erhitztes Bleioxyd (*Königs*); ferner

8. aus Acridin durch Oxydation zu Acridinsäure, $C_9H_5N(CO_2H)_2$ (S. 510), und Eliminirung der Carboxylgruppen.

9. Durch Einwirkung von Jodmethyl etc. auf Indole entstehen Dihydrochinolinderivate (*E. Fischer u. Steche*, A. **242**, 348), die umgekehrt wieder in Indole und Jodmethyl spaltbar sind.

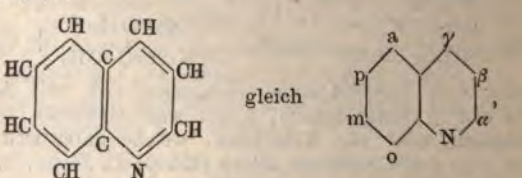
10. Weitere Synthesen: B. **18**, 1460, 2632, 2975; **27**, R. 628.

Constitution. Obige Bildungsweisen (zumal 3. und 6.) ergeben, dass das Chinolin ein *Ortho-Biderivat* des *Benzols* ist und seinen Stickstoff direct an den Benzolkern gebunden enthält. Ferner geht aus ihnen hervor, dass die drei eintretenden Kohlenstoffatome mit diesem Stickstoff und zwei Kohlenstoffatomen des Benzolrings *einen neuen sechsgliedrigen* (*Pyridin-*) *Ring bilden.* Letzteres folgt auch zumal aus der Oxydirbarkeit des Chinolins zu Pyridindicarbonsäure (*Hoogewerff* und *van Dorp*):



Chinolin — Chinolinsäure

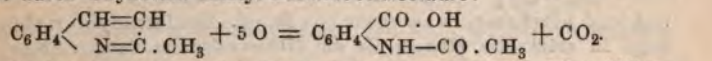
Man hat daher folgende Constitutionsformel resp. folgendes Bildungsschema:



von denen letzteres vor ersterem wiederum den Vorzug besitzt, von speciellen Vorstellungen über die Art der Bindung der jedesmaligen vierten Kohlenstoff- resp. der dritten Stickstoffaffinität unabhängig zu sein. Man nimmt bezüglich dieser auch wohl eine der *Claus*'schen Benzolformel entsprechende Art der Bindung an (S. 332, vgl. a. S. 497).

Das Chinolin ist daher dem *Naphtalin* völlig *analog* constituirt und aus diesem durch Austausch von CH gegen N, oder durch „*Condensation*" *eines Pyridin- und eines Benzolkerns entstanden zu denken.*

Bei der Oxydation der Chinolinderivate erweist sich der Benzolkern meist als weniger beständig wie der Pyridinkern. Es zeigt dies das Beispiel des Chinolins selbst, dessen Benzolkern bei der Oxydation zu Pyridindicarbonsäure (S. 500) zerstört wird. α-Methylchinolin giebt indess durch Oxydation Acetyl-o-Amidobenzoësäure:

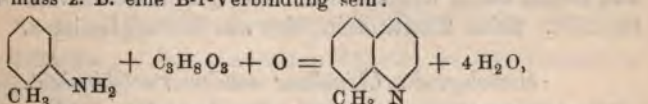


Oxydationsgesetzmässigkeiten bei Chinolinderivaten: *W. v. Miller*, B. **23**, 2252; **24**, 1900.

Der Pyridinkern des Chinolins ist leichter hydrirbar wie der Benzolkern; das Chinolin wird leicht, z. B. durch Zinn- und Salzsäure, in Tetrahydrochinolin verwandelt, aber schwer weiter reducirt, bis zum Chinolindekahydrür.

Man bezeichnet die drei Wasserstoffatome des Pyridinkerns, vom Stickstoff aus gezählt, mit α, β, und γ, die vier Wasserstoffatome des Benzolkerns mit o, m, p und a (Ana); oder auch erstere mit Py-1, -2, -3, letztere als B-1, -2, -3, -4 (*Baeyer*, B. **17**, 960). Da keines dieser Wasserstoffatome zu einem anderen symmetrisch gebunden ist, so sind der Theorie nach je *sieben Monoderivate* des Chinolins möglich. Thatsächlich sind sieben Chinolinmonocarbonsäuren dargestellt.

Die Stellung der Substituenten ergiebt sich: a) aus der Natur des durch Oxydation entstehenden Products (z. B. giebt eine B-Chinolincarbonsäure [d. h. eine solche, deren Carboxyl an den Benzolkern gebunden ist] Pyridindicarbonsäure, eine Py-Carbonsäure hingegen [Carboxyl an den Pyridinkern gebunden] Pyridintricarbonsäure); b) aus der Synthese der betreffenden Verbindung. Das aus o-Toluidin nach der *Skraup*'schen Synthese (s. o. Bildungsw. 2) entstehende Methylchinolin muss z. B. eine B-1-Verbindung sein:



während das m-Toluidin ein B-2- oder B-4-, das p-Toluidin ein B-3-methylchinolin („Toluchinolin") liefern muss.

Chinolin.

Chinolin, *Leukolin*, C_9H_7N (*Runge* 1834). Findet sich auch im Stuppfett von Idria. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, starkem, charakteristischem Geruch. S.-P. 236°. Einwerthige Base. Bildet ein schwer lösliches Bichromat, $(C_9H_7N)_2$, $Cr_2O_7H_2$ (gelbrothe Nadeln). Antifebriles Mittel.

Ueber quaternäre Chinolinammoniumbasen s. *Roser*, A. 282, 373.

Nascirender Wasserstoff führt das Chinolin in **Dihydrochinolin**, C_9H_9N (Sm.-P. 161°), dann **Tetrahydrochinolin**, $C_9H_{11}N$, $C_6H_4\langle\begin{matrix}CH_2—CH_2\\NH—CH_2\end{matrix}$ (fl., S.-P. 245°), über. Dieselben liefern Nitrosamine und sind alkylirbar, daher secundäre Basen. Die Tetrahydroverbindung zeigt in stärkerem Maasse als die Muttersubstanz fieberwidrige Wirkungen, besonders in Form ihres Methylderivates (**Kairolin**, B. 16, 739).

Dekahydrochinolin, $C_9H_7N.H_{10}$, entsteht bei stärkerer Hydrirung des Chinolins. Krystalle, Sm.-P. 48°, S.-P. 204°, von betäubendem Coniingeruch. B. 27, 1458.

Durch Erhitzen von Chinolin mit Natrium entsteht ein **Dichinolylin**, $C_9H_6N—C_9H_6N$, analog dem Diphenyl oder Dipyridyl (Blättchen oder Nadeln). Ferner vermag das Chinolin durch Polymerisation **Dichinolin**, $(C_9H_7N)_2$ (gelbe Nadeln), zu liefern.

Halogenderivate des Chinolins sind nach der *Skraup*'schen Reaction etc. dargestellt, desgleichen Nitrochinoline; durch Reduction entstehen aus ihnen *Amidochinoline*, $C_9H_6N(NH_2)$. Die Chinolinsulfosäuren geben beim Erhitzen mit Cyankalium Cyanchinoline.

Oxychinoline entstehen beim Schmelzen von Chinolinsulfosäuren mit Kali, ferner aus den Amidophenolen nach der *Skraup*'schen Reaction; sie enthalten in letzterem Falle das Hydroxyl im Benzolkern.

p-Methoxychinolin, *Chinanisol*, $C_9H_6N(O.CH_3)$, ist das Anisol der Chinolinreihe, und dem Chinolin sehr ähnlich. Bildung aus Chinin: S. 504; entsteht aus p-Anisidin nach *Skraup*. Seine Tetrahydroverbindung, **Thallin**, $C_9H_{10}N(O.CH_3)$, ist ein Antipyreticum; desgl. das **Analgen** (o-Aethoxy-a-benzoylamido-chinolin).

Carbostyril, *α-Oxychinolin*, $C_6H_4(C_3H_2N.OH)$ (s. S. 504 Bildungsweise 3). Weisse Nadeln, welche in Alkali löslich sind und daraus durch Kohlensäure wieder gefällt werden. Sm.-P. 198° bis 199°. Seine Constitution folgt aus Bildungsweise 3.

Homologe des Chinolins; condensirte Chinoline.

Chinaldin, *α-Methylchinolin*, $C_{10}H_9N$. Im Steinkohlentheer enthalten. Farblose, chinolinartig riechende Flüssigkeit vom S.-P. 246°, deren Oxydation je nach Wahl des Oxydationsmittels entweder ein Benzol- oder ein Chinolinderivat giebt (s. S. 507).

Der Wasserstoff der Methylgruppe ist leicht beweglich; mit Phtalsäureanhydrid reagirt Chinaldin unter Bildung eines schönen gelben Farbstoffs: des **Chinolingelbs**, $C_{10}H_7N(CO)_2C_6H_4$ (B. 16, 2602). Bei Gegenwart von Chinolin wird Chinaldin durch Alkylirung und Behandlung mit Kali in (unbeständige) blaue Farbstoffe, die **Cyanine**, übergeführt.

γ-Lepidin, *γ-Methylchinolin*, Cincholepidin, $C_9H_6N(CH_3)$, und **p-Methoxylepidin**, $C_9H_5N(CH_3)(OCH_3)$, sind Spaltungsproducte des Cinchonins bezw. Chinins.

Die Methylchinoline sind isomer mit den Naphtylaminen. — Die aus dem Theer wie aus dem Thieröl isolirten *Homologen* des Chinolins sind als **Lepidin (Iridolin)**, $C_{10}H_9N$, **Cryptidin**, $C_{11}H_{11}N$, etc. bezeichnet worden. Derivate des

γ- oder Py-3-**Phenylchinolin**, $C_6H_4\begin{cases} C(C_6H_5) = CH \\ N \qquad\quad = \dot{C}H \end{cases}$, wurden als Abbauproducte von Chinaalkaloiden und auch synthetisch erhalten. B. **27**, 907; 3035.

Flavanilin, $C_{16}H_{14}N_2$, ein schöner gelber Farbstoff, welcher durch Erhitzen von Acetanilid mit Chlorzink entsteht, ist ein α-Amidophenyl-γ-Methylchinolin (B. **15**, 1500).

Naphtochinoline, $C_{13}H_9N$. Unterwirft man die beiden Naphtylamine der *Skraup*'schen Reaction, so erhält man die Naphtochinoline, feste Basen, welche sich vom Phenanthren durch Austausch von CH gegen N ableiten. Dieselben sind isomer mit Acridin (S. 510).

Anthrachinolin, $C_{17}H_{13}N$, entsteht analog aus Anthramin (S. 479). Farblose Blättchen. Es ist die Muttersubstanz des Alizarinblau, $C_{17}H_9NO_4$ (S. 481).

Chinolincarbonsäuren.

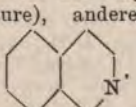
Chinolinbenzcarbonsäuren sind diejenigen, welche die Carboxylgruppen im Benzolkern enthalten.

Die **Cinchoninsäure**, $C_9H_6N(CO_2H)$, welche aus Cinchonin durch Oxydation mit Permanganat entsteht (Nadeln oder Prismen, Sm.-P. 254°), ist die γ-Chinolincarbonsäure. Von ihr leitet sich die

Chininsäure, $C_9H_5N(O\overset{p}{C}H_3).C\overset{\gamma}{O}_2H$, ab, die durch Oxydation von Chinin mit Chromsäure entsteht (gelbliche Prismen, Sm.-P. 280°).

Die α-β-**Chinolindicarbonsäure**, *Acridinsäure*, entsteht durch Oxydation des Acridins.

Dem Chinolin verwandte Basen.

Isochinolin, C_9H_7N, ist neben Chinolin im Steinkohlentheer aufgefunden und synthetisch u. a. aus Benzylaminoaldehyd, $C_6H_5—CH_2—NH—CHO$ (B. **26**, 764), dargestellt worden. Fest; Sm.-P. 23°, S.-P. etwa 240°. Da es bei der Oxydation einerseits Cinchomeronsäure (β-γ-Py-dicarbonsäure), andererseits Phtalsäure liefert, so besitzt es die Constitution:  . Seine Synthese aus β-Naphtochinon (B. **25**, 1138, 1493; **27**, 198) ist besonders interessant, da sie die nahen Beziehungen zwischen den verschiedenen Ringsystemen beweist. S. ferner B. **19**, 2354; **21**, 2299; **25**, 733; **27**, 1954.

Complicirtere Derivate des Isochinolins sind Narcotin (S. 518) und **Hydrastin**, $C_{21}H_{21}NO_6$, ein in den Wurzeln von *Hydrastis canadensis* vorkommendes Alkaloid, von mutterkornartiger Wirkung, dessen

oxydatives Abbauproduct, **Hydrastinin**, $C_{11}H_{11}NO_2 + H_2O$, in Form seiner Hydroverbindung auch synthetisch erhalten wurde (A. **286**, 1; **249**, 172 etc.).

Mit dem Chinolin *verwandte* Basen, welche wiederum N statt CH, also zwei Atome Stickstoff enthalten und der Formel $C_6H_4(C_2H_2N_2)$ entprechen, resp. Derivate derselben, sind bekannt, so *Cinnolin-*, *Chinazolin-*, *Chinoxalin-* und *Phtalazin*abkömmlinge (B. **16**, 677; **17**, 318, 724; **19**, 1604; **20**, R. 255, 630; **21**, R. 571; **22**, 2683; **26**, 521).

Chinoxalin, *Chinazin*, $C_6H_4\langle\begin{matrix}N=CH\\N=CH\end{matrix}$, entsteht aus o-Phenylendiamin durch Einwirkung von Glyoxal. In ähnlicher Weise treten o-Diamine mit Aldehydsäuren, Diketonen, Ketonsäuren etc. zusammen, falls dieselben zwei benachbarte Carbonylgruppen enthalten (s. B. **25**, 604, 2416; **24**, 1870; ferner bei Phenazin, S. 512). Das Chinoxalin ist ein Chromogen.

B. Acridingruppe, $C_nH_{2n-17}N$.

Acridin, $C_{13}H_9N$ (*Gräbe* und *Caro*), eine in farblosen Nadeln krystallisirende und sublimirende, tertiäre Base, Sm.-P. 110°, ist im Rohanthracen des Steinkohlentheers, auch im rohen Diphenylamin vorhanden und durch eine intensiv reizende Wirkung auf Epidermis und Schleimhäute sowie durch die grünblaue Fluorescenz seiner verdünnten Salzlösungen charakterisirt.

Es entsteht synthetisch durch Erhitzen von Diphenylamin und Ameisensäure (oder Chloroform), ferner von Formyldiphenylamin, $(C_6H_5)_2N.CHO$, mit Chlorzink (vgl. *Bernthsen*, A. **224**, 1):

$$C_6H_5\langle\begin{matrix}CHO\\N\end{matrix}\rangle C_6H_5 \quad = \quad C_6H_4\langle\begin{matrix}CH\\N\end{matrix}\rangle C_6H_4 + H_2O;$$

Formyldiphenylamin — Acridin

ferner durch Erhitzen von o-Amidodiphenylmethan mit Bleioxyd (B. **26**, 3086), und pyrogen aus o-Tolylanilin (B. **25**, 1733). Durch Oxydation liefert es α-β-Chinolindicarbonsäure, erscheint mithin als ein Anthracen, in dessen Mittelgruppe CH durch N ersetzt ist.

Hydroacridin, $C_{13}H_{11}N$, analog Dihydroanthracen, aus Acridin durch Reduction entstehend und leicht wieder zu Acridin oxydirbar, weisse Nadeln, hat keine basischen Eigenschaften.

Acridon, $C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\NH\end{matrix}\rangle C_6H_4$, das dem Hydroacridin entsprechende Keton, ist synthetisch dargestellt (A. **276**, 35; B. **27**, 3483 etc.). Gelbe Nadeln: die alkoholische Lösung fluorescirt blau.

Methyl-, Butyl-, Phenylacridin, $C_6H_4\langle\begin{matrix}C(R)\\N\end{matrix}\rangle C_6H_4$, **Acridincarbonsäure**, **Naphtacridine** (Acridine, welche $C_{10}H_6$ statt C_6H_4 enthalten), etc. sind in analoger Weise synthetisch dargestellt worden.

Diamidodimethylacridin, *Acridingelb*, $C_{13}H_5(CH_3)_2N(NH_2)_2$, ein gelber, basischer Farbstoff, entsteht durch Condensation von Form-

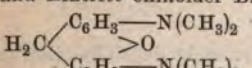
aldehyd mit m-Toluylendiamin, Abspaltung von Ammoniak und Oxydation der gebildeten Leukobase.

Chrysanilin, *Phosphin*, ein schöner, gelber Farbstoff, ist *Diamidophenylacridin*, $C_{19}H_{11}N(NH_2)_2$, da es durch Kochen seiner Diazoverbindung mit Alkohol Phenylacridin liefert.

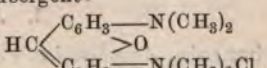
Acridin ist daher wie *Anthracen* ein *Chromogen* (S. 32).

Anhang: Diphenylenmethanoxydgruppe.

Dem Hydroacridin, $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH_2\\NH\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$, entspricht in der Zusammensetzung die sauerstoffhaltige Verbindung **Diphenylenmethanoxyd,** $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}CH_2\\O\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$, welche synthetisch, ferner aus Euxanthon durch Destilliren über Zinkstaub darstellbar ist (Blättchen, Sm.-P. 98,5°). Dieselbe ist einerseits die Muttersubstanz des Xanthons (S. 452) und des davon sich ableitenden Euxanthons, andererseits der Rhodamine und Fluoresceïne. Sein **Tetramethyldiamido**derivat entsteht durch Condensation von Formaldehyd mit Dimethyl-m-amidophenol zu Tetramethyldiamidodioxydiphenylmethan und darauf folgende intramoleculare Wasserabspaltung (Ringbildung) und ist die Leukoverbindung des **Formorhodamins,** *Pyronins*, $C_{17}H_{19}N_2OCl$, in das es durch Oxydation und Eintritt chinoider Bindung übergeht:



Leukoverbindung

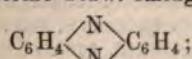


salzs. Formorhodamin.

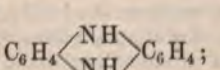
Von diesem Farbstoff leiten sich weiter Benzo-, Succino- und Phtalorhodamine (S. 464) ab. Auch das S. 463 besprochene Fluoran und somit dessen Derivate: Fluoresceïn etc. gehören hierhin.

C. Azine, Oxazine und Thiazine.

Im Anthracen bezw. Hydroanthracen sind zwei Benzolreste durch zwei (CH)- bezw. (CH_2)-gruppen, im Acridin analog durch eine (CH)-gruppe und ein Stickstoffatom, bezw. im Hydroacridin durch eine (CH_2)- und eine (NH)-gruppe, stets in Ortho-stellung zu einander, verbunden. Eine solche Verknüpfung zweier Benzolreste kann nun auch durch zwei orthoständige Stickstoffatome bezw. Imidgruppen:

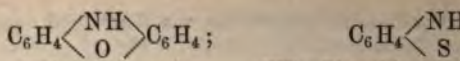


(I) Phenazin



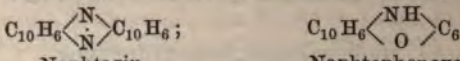
(II) Hydrophenazin

ferner durch eine Imidgruppe und ein Sauerstoff- oder Schwefelatom bewirkt werden:



(III) Phenoxazin (IV) Phenthiazin (Thiodiphenylamin).

In diesen Verbindungen können dann die Benzolreste wieder durch Naphtalinreste ersetzt werden unter Bildung von z. B.:



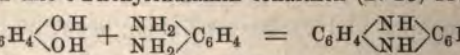
Naphtazin Naphtophenoxazin

Die Verbindungen II bis IV vom Typus des Hydroanthracens gehen durch Eintritt von zum Stickstoff para-ständigen Amido- (Alkylamido-) oder (bezw. und) Hydroxyl-gruppen in die Leukoverbindungen von Farbstoffen über. Die Farbstoffe selbst entstehen daraus dann durch Oxydation ($-H_2$), so dass die von (II) abgeleiteten Farbstoffe auch als Amido-(Oxy-)Phenazine erscheinen. Es leiten sich so ab vom Phenazin bezw. Hydrophenazin die (monoamidirten) Eurhodine und (diamidirten) Toluylenrothfarbstoffe, ferner die Safranine und Induline; vom Naphtophenoxazin das Nilblau, vom Phenthiazin die Thioninfarbstoffe.

1. Azine.

Phenazin, *Azophenylen*, $C_{12}H_8N_2$, entsteht durch Destillation des azobenzoësauren Baryts, beim Durchleiten von Anilin durch glühende Röhren und durch Oxydation seiner Hydroverbindung (s. u.).

Lange, hellgelbe Nadeln, Sm.-P. 171°, von grosser Sublimationsfähigkeit. In kaltem Alkohol wenig löslich; leicht in Aether. Löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe; die alkoholische Lösung wird durch Zinnchlorür grün gefällt. Durch Reduction mit Schwefelammon entsteht das farblose **Hydrophenazin,** $C_6H_4\overset{NH}{\underset{NH}{}}C_6H_4$, leicht oxydirbare Blättchen, synthetisch durch Erhitzen von Brenzcatechin mit o-Phenylendiamin erhältlich (B. **19**, 2206):



Gemäss der Formel $C_6H_4\overset{N}{\underset{N}{\ll}}C_6H_4$ kann das Phenazin auch als Derivat des (unbekannten) Ortho-Benzochinons, $C_6H_4\overset{O}{\underset{O}{\ll}}$, aufgefasst werden, in welchem die beiden Sauerstoffatome an benachbarte Kohlenstoffatome des Ringes gebunden sind (vgl. Chinon, S. 405). Phenazin steht auch in naher Beziehung zu Chinoxalin (S. 510).

Naphtophenazin, $C_{10}H_6{<}N_2{>}C_6H_4$, entsteht durch Einwirkung von Säuren auf die von Phenyl-β-naphtylamin derivirenden Azofarbstoffe (B. **20**, 571). Citronengelbe Krystalle, sublimirbar.

Naphtotolazin, $C_{10}H_6{<}N_2{>}C_6H_3(CH_3)$, ist sehr ähnlich.

Isomere **Naphtazine**, $C_{20}H_{12}N_2$: vgl. A. **237**, 327; **272**, 307; B. **26**, 183.

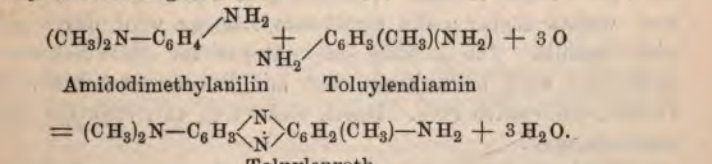
Eurhodin, Amidonaphtotolazin, $H_2N.C_{10}H_5{<}N_2{>}C_6H_3(CH_3)$, wird durch Erhitzen von α-Naphtylamin mit o-Amidoazotoluol in Phenollösung gewonnen. Goldglänzende Krystalle, in Aether mit gelbgrüner Fluorescenz, in verdünnter Salzsäure roth löslich (B. **19**, 441; **21**, 2418; **24**, 1337). Beim Erhitzen mit Säure entsteht das basische und zugleich phenolartige

Eurhodol, $HO.C_{10}H_5{<}N_2{>}C_6H_3(CH_3)$ (gelbe Krystalle). Vgl. hierzu u. a. B. **24**, 1337.

Phenyleurhodin, $C_6H_5.NH{-}C_{10}H_5{<}N_2{>}C_6H_3(CH_3)$, entsteht durch Erhitzen des Eurhodins mit Anilin und salzsaurem Anilin.

o-Diamidophenazin, $C_{12}H_6N_2(NH_2)_2$, entsteht als salzsaures Salz (rothe Nadeln) durch Oxydation von o-Phenylendiamin mit Eisenchlorid, B. **22**, 355; ein heteronucleales Isomeres analog dem Toluylenroth (s. u.) aus Meta- plus Para-phenylendiamin (B. **23**, 1852).

Toluylenroth, $C_{15}H_{16}N_4$ (*Witt*), Neutralroth. Durch Zusammenoxydiren von p-Amidodimethylanilin mit m-Toluylendiamin in der Kälte entsteht ein schön blauer Körper, das Toluylenblau, ein Indamin (s. S. 408), welches beim Kochen unter Wasserstoffabspaltung in Toluylenroth übergeht:



Amidodimethylanilin Toluylendiamin

Toluylenroth

Analog sind andere ähnliche Verbindungen darstellbar. Das aus p-Phenylendiamin und m-Toluylendiamin entstehende einfachste Toluylenroth [welches NH_2 statt $N(CH_3)_2$ enthält] giebt durch Diazotirung **Methylphenazin**, $C_6H_4{<}N_2{>}C_6H_3(CH_3)$.

Ueber **Tri-** und **Tetramidophenazin** vgl. B. **22**, 3039.

Alkyleurhodine, Rosinduline, Safranine, Induline.

β-Methyleurhodin, $HN{=}C_{10}H_5{<}^{N}_{N(CH_3)}{>}C_6H_3(CH_3)$, ein „am Azinstickstoff alkylirtes" Eurhodin, entsteht durch Erhitzen von α-Naphtylamin (in Phenollösung) mit Azofarbstoffen der Formel $R{-}N{=}N{-}C_6H_3(CH_3){-}NH.CH_3$ (aus Methyl-p-toluidin). Das salzsaure Salz färbt tannirte Baumwolle schön gelbroth. Ihm analog zusammengesetzt ist das

α-Phenyl-β-methyleurhodin, $C_6H_5.N{=}C_{10}H_5{<}^{N}_{N(CH_3)}{>}C_6H_3(CH_3)$, welches durch Behandlung von Phenyleurhodin (s. o.) mit Jodmethyl resultirt und roth färbende Sulfosäuren liefert.

Rosindulin, $HN{=}C_{10}H_5\langle{}^{N}_{N(C_6H_5)}\rangle C_6H_4$, entsteht durch vorsichtiges Erhitzen von Benzol-azo-α-naphtylamin mit Anilin und salzsaurem Anilin in Alkohol, neben Phenylrosindulin. Liefert gelbrothfärbende Sulfosäuren.

Phenylrosindulin, $C_{28}H_{19}N_3$, ist wie das analoge α-Phenyl-β-methyleurhodin ein rother, basischer Farbstoff und geht durch Sulfiren in werthvolle, orseillerothe Wollfarbstoffe (*Azocarmin*) über (*C. Schraube*; vgl. *O. Fischer* und *Hepp*, B. **23**, 838; A. **256**; **262**; **266**; **272**, 306).

Amido-β-methyleurhodin, $HN{=}C_{10}H_5\langle{}^{N}_{N(CH_3)}\rangle C_6H_2(CH_3).NH_2$, ist analog wie β-Methyleurhodin darstellbar und ein den Safraninen sehr ähnlicher, rother, basischer Farbstoff.

Safranine. Als Safranine im engeren Sinn bezeichnet man Farbstoffe, welche durch Oxydation eines Gemisches der Salze von 1 Mol. eines p-(Phenylen)diamins, 1 Mol. eines primären und 1 Mol. eines zweiten Monamins (dessen Parastellung frei ist) entstehen.

Sie sind schön krystallisirende, metallisch grün glänzende, in Wasser leicht lösliche Verbindungen, welche gelbroth bis roth und violett färben; die verdünnte Lösung wird durch Alkali nicht gefällt. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist grün und wird beim Verdünnen mit Wasser erst blau, dann violett, schliesslich roth. Durch Reduction entstehen die Leukoverbindungen.

Die Leukoverbindungen leiten sich von dem noch unbekannten *Phenyldihydrophenazin*, $C_6H_4\langle{}^{NH}_{N(C_6H_5)}\rangle C_6H_4$, durch Eintritt zweier Amidogruppen, je einer in Parastellung zur Imidgruppe, ab. Die Farbstoffe selbst als salzsaure Salze enthalten ein Molecül Salzsäure mehr und zwei Atome Wasserstoff weniger, so dass z. B. das Phenosafranin wahrscheinlich die folgende Constitutionsformel (I) besitzt („*symmetrische Formel*", *A. Bernthsen*, B. **19**, 2693):

$$\text{(I)}\quad ClH.HN{=}C_6H_3\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_3.NH_2 \qquad \text{(II)}\quad H_2N{-}C_6H_3\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_3.NH_2.$$
$$\dot{C}_6H_5 \qquad\qquad H_5C_6\langle\ \rangle Cl$$

Nach dieser Formel (I) enthalten die Farbstoffe „*parachinoide* Bindung" und erklärt sich, dass sie nur eine diazotirbare Amidogruppe enthalten. Neben derselben ist auch die Formel (II) mit „*orthochinoider* Bindung" (vgl. die „orthochinoide" Formel des Phenazins, S. 512) und „Azoniumgruppe", $\equiv N(C_6H_5)Cl$, ventilirt worden. Näheres vgl. u. a. B. **19**, 2604, 2690, 2212, 3017, 3121; **28**, 270, 1579; **29**, 361, 1870 etc.

Phenosafranin, $C_{18}H_{15}N_4Cl$, entsteht aus $C_6H_4(NH_2)_2 + 2\,C_6H_5.NH_2$, während das **Safranin T** des Handels, $C_{20}H_{19}N_4Cl$, homolog ist.

Tolusafranin, $C_{21}H_{21}N_4Cl$, analog aus $C_6H_3(CH_3)(NH_2)_2$ 1,2,4 und 2 Mol. $C_6H_4(CH_3)NH_2$ zu erhalten. Siehe B. **16**, 472 etc.

Durch Diazotiren und Kuppeln mit β-Naphtol in ätzalkalischer Lösung entstehen aus den Safraninen die **Safranin-azo-Naphtole**, z. B. $C_{20}H_{16}N_3 \cdot N{=}N{-}C_{10}H_6 \cdot OH$, die sich mit 1 Mol. Salzsäure zu löslichen Salzen, blauen werthvollen Farbstoffen, **„Indoinblau"**, vereinigen.

Aposafranin, $C_{18}H_{14}N_3Cl$, entsteht aus Phenosafranin durch Austausch von NH_2 gegen H nach Griess. Rother Farbstoff. Wird durch heisse, verdünnte Natronlauge in

Benzolindon, $C_{18}H_{12}N_2O$, *Aposafranon*, übergeführt (metallglänzende Blättchen); dies durch Erhitzen mit Zinkstaub in Phenazin, mit Anilin in Benzolindulin (s. u.).

Mauveïn, Phenylsafranin, $C_{21}H_{20}(C_6H_5)N_4Cl$, ist der erste, technisch (von *Perkin* 1856) dargestellte Anilinfarbstoff (rohes Anilinöl wird mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt).

Magdalaroth, $C_{30}H_{21}N_4Cl$, ist ein Safranin der Naphtalinreihe.

Indazin, $(CH_3)_2N{-}C_6H_3\langle{}^{N}_{N(C_6H_5)}\rangle C_6H_3{=}NC_6H_5$, durch Condensation von Nitrosodimethylanilin mit Diphenyl-m-phenylendiamin dargestellt, ist ein blauer basischer Farbstoff (A. **262**, 263).

Die **Induline** und **Nigrosine** sind violettrothe bis blaue und schwarze Farbstoffe, welche u. a. durch Erhitzen von Amidoazobenzol oder Azobenzol mit salzsauren Anilinen („Indulinschmelze") entstehen und theils in spritlöslicher Form, theils als wasserlösliche Sulfosäuren zur Verwendung gelangen.

Als Zwischenproducte treten bei ihrer Darstellung Parachinonanilide auf, z. B. **Azophenin**, Dianilidochinondianil (S. 410, B. **21**, 676; *Witt*, B. **20**, 2659), indem die Azoverbindungen durch Reduction Paradiamine bilden und zugleich oxydirend wirken (*O. Fischer*, *Hepp*, B. **25**, 2731; vgl. a. S. 383).

Benzolindulin, $C_{24}H_{18}N_4$, *Anilinoaposafranin*, ist das einfachste Indulin. Sm.-P. 125°. Entsteht in der — bei möglichst niedriger Temperatur geleiteten — „Indulinschmelze" (s. o.) in kleinerer Menge, ferner aus Aposafranin durch Erhitzen mit Anilin. Bildet rothviolette, wasserlösliche Salze.

Von ihm leiten sich durch weiteren Eintritt von Phenyl- und Amidophenylgruppen die complicirteren und blaueren Induline, **Phenylindulin**, $C_{30}H_{22}N_4$, **Amidophenylindulin**, $C_{30}H_{23}N_5$, **Spritindulin**, $C_{36}H_{27}N_5$ (?) etc., ab, deren Sulfosäuren u. a. die „Echtblau" des Handels bilden.

Durch Erhitzen von Benzolindulin mit alkoholischer Barytlösung entsteht Benzolindon (s. o.). Die Induline sind daher Phenazinderivate; das Benzolindulin erhält die Constitutionsformel (*Kehrmann*):

$$C_6H_5 \cdot \overset{(5)}{\underset{(4)}{NH}}\rangle C_6H_2\langle{}^{(1)\,N}_{(2)\,N(C_6H_5)}\rangle C_6H_4.$$

Vgl. B. **26**, 1655; A. **272**, 306; B. **28**, 1709, 2283 etc.

Anilinschwarz, ($C_{30}H_{27}N_5$?), aus Anilin z. B. durch Kaliumchlorat unter Mitwirkung von Kupfer- oder Vanadiumsalzen erhalten, wird direct auf der Faser erzeugt; für sich dargestellt ist es ein dunkles, amorphes, in den meisten Lösungsmitteln unlösliches Pulver.

2. Oxazine.

Phenoxazin, $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}NH\\O\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$, entsteht durch Erhitzen von Brenzcatechin mit o-Amidophenol. Blättchen, sublimirbar.

Nilblau, $HN{=}C_{10}H_5\langle\begin{smallmatrix}N\\O\end{smallmatrix}\rangle C_6H_3{-}N(C_2H_5)_2$, HCl, dessen Leukobase ein diäthylirtes Diamidonaphtophenoxazin ist, entsteht durch Ueberführung von Diäthyl-m-amidophenol in seine Nitrosoverbindung und Erhitzen derselben mit α-Naphtylamin. Prächtig grünblauer, basischer Farbstoff.

Gallocyanin, $C_{15}H_{13}N_2O_5Cl$, ein wie Alizarin beizenfärbender, blauvioletter Farbstoff, wird durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Gallussäure gewonnen.

3. Thiazine (Thioninfarbstoffe).

Phenthiazin, $C_6H_4\langle\begin{smallmatrix}NH\\S\end{smallmatrix}\rangle C_6H_4$, **Thiodiphenylamin.** Vgl. S. 370. Giebt durch Nitriren und Reduciren

Diamidothiodiphenylamin, Leukothionin, $C_{12}H_7NS(NH_2)_2$, die Leukoverbindung des um zwei Wasserstoffatome ärmeren

Thionin, $C_{12}H_9N_3S$, dessen salzsaures Salz das **Lauth**'sche Violett bildet.

Methylenblau (*Caro* 1876), $N\leqslant\begin{smallmatrix}C_6H_3{-}N(CH_3)_2\\ \\ C_6H_3{=}N(CH_3)_2Cl\end{smallmatrix}>S$, gleich $C_{16}H_{18}N_3SCl$, ein zumal für Baumwolle sehr werthvoller, blauer Farbstoff, entsteht durch Einwirkung von Eisenchlorid auf Amidodimethylanilin plus Schwefelwasserstoff, ferner aus letzterer Base durch Oxydation bei Gegenwart von unterschwefliger Säure zu

Amidodimethylanilinthiosulfonsäure,
$C_6H_3(N[CH_3]_2)(NH_2)(S.SO_3H)$, Paarung derselben durch Oxydation mit Dimethylanilin zum entsprechenden Indamin und Kochen des letzteren mit Chlorzink. Vgl. *Bernthsen*, A. **230**, 73; **251**, 1.

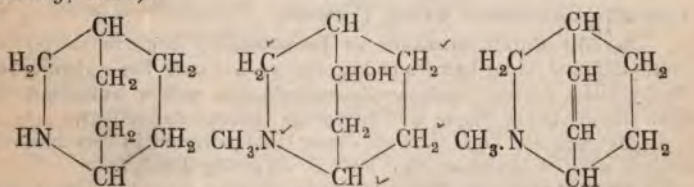
XXXV. Alkaloide complicirterer oder unbekannter Constitution.

Die in der Natur vorkommenden Alkaloide sind theils sauerstofffrei, unzersetzt flüchtig und flüssig, theils sauerstoffhaltig, gewöhnlich fest und krystallisirbar, und nicht unzersetzt flüchtig

(Strychnin ist im Vacuum flüchtig). Sie werden durch gewisse Reagentien, wie Gerbsäure, Phosphormolybdänsäure, Platinchlorid, Jodquecksilber-Jodkalium etc., niedergeschlagen. Manche geben mit Salpetersäure oder Chlorwasser oder concentrirter Schwefelsäure etc. intensive Farbenreactionen.

A. Cocaalkaloide und Solanumbasen.

Die hierher gehörigen wichtigen Alkaloide Cocaïn, der wirksame Bestandtheil der Cocablätter (Erythroxylon Coca), ausgezeichnet durch seine schmerzstillende Wirkung (B. 27, 1870), und Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin, drei aus Atropa Belladonna und Datura Stramonium, resp. Hyoscyamus niger, darstellbare Basen, welche mydriatische Wirkung besitzen, enthalten wahrscheinlich eine eigenthümliche, wenig beständige *Combination eines Piperidin- mit einem Hexahydrobenzolring*, in welcher den beiden Systemen vier Kohlenstoffatome gemein sind (*Merling*, 1891):



Hypothet. Muttersubstanz Tropin Tropidin.

Diese Formeln erklären insbesondere das Auftreten der verschiedenen Spaltungsproducte, indem bald der Hexahydrobenzolring gesprengt wird, und Hydropyridinderivate entstehen, bald der Piperidinring sich aufspaltet, so dass hydrirte Benzolabkömmlinge resultiren (s. u.; f. B. 24, 3108; 25, 1391). Die Formel des Tropins findet ferner eine Stütze in einer schönen Synthese aus Dihydrobenzyldimethylamin, B. 26, R. 731, und im optischen Verhalten, B. 26, 1400. S. a. B. 28, 2277.

Früher wurden obige Verbindungen von einem Tetrahydropyridin mit längerer Seitenkette abgeleitet, z. B. Tropin als α-Oxäthyl-n-Methyltetrahydropyridin betrachtet (vgl. B. 26, 1065). Letztere Verbindung (s. S. 501) ist indess synthetisch dargestellt und ganz verschieden von Tropin (*Lipp*, B. 25, 2197, Ann. 289, 181).

Tropin, $C_8H_{15}NO$, entsteht durch Spaltung des Atropins mittelst Barytwasser. Tafeln, Sm.-P. 62°, S.-P. 220°. Tertiäre Base, zugleich secundärer Alkohol. Giebt bei der Oxydation mit Chromsäure zunächst ein Keton, **Tropinon**, $C_8H_{13}NO$ (B. 29, 393), dann unter Sprengung des Hexamethylenringes Tropinsäure, $C_5H_8N(CH_3)(CO_2H)_2$, die Di-

carbonsäure eines am Stickstoff methylirten Piperidins. Conc. Salzsäure führt Tropin über in:

Tropidin, $C_8H_{13}N$, eine ölförmige Base, S.-P. 162°. Entsteht auch aus Anhydroecgonin durch Kohlensäureabspaltung. Seine quaternäre Ammoniumbase zerfällt leicht unter Ringsprengung in Methylamin und Tropiliden, C_7H_8, das früher als ungesättigter Kohlenwasserstoff der Fettreihe betrachtet, wahrscheinlich die Constitution eines p-Methylendihydrobenzols mit durch CH_2 brückenartig verbundenen Parakohlenstoffatomen besitzt (s. Terpene; *Einhorn*, *Willstätter*, A. 280, 120).

Ecgonin, $C_9H_{15}NO_3 = C_8H_{14}NO.COOH$, weisse Prismen. Linksdrehend. Ist eine Carbonsäure des Tropins (*Einhorn*) und daher eine Oxysäure. Bildet sie als Alkohol einen Benzoësäureester und zugleich als Säure den Methylester, so entsteht das Cocaïn (s. u.).

Anhydroecgonin, $C_9H_{13}NO_2$, steht zum Ecgonin in derselben Beziehung, wie Tropidin zum Tropin. Liefert bei der Ringsprengung analoge Producte wie Tropidin (s. o.), nämlich p-Methylendihydrobenzoësäure (S. 430). Sein Dibromid giebt mit Soda unter Sprengung des Piperidinringes Dihydrobenzaldehyd (S. 413) und Methylamin (*Einhorn*, B. 26, 451).

Cocaïn, $C_{17}H_{21}NO_4$, Sm.-P. 98°, ist linksdrehend. Das salzsaure Salz bildet weisse Prismen.

Zerfällt durch Salzsäure in Benzoësäure, Ecgonin (s. o.) und Methylalkohol, und kann aus Ecgonin z. B. durch Benzoylirung und Methylirung des entstandenen Benzoylecgonins wieder aufgebaut werden. In ähnlicher Weise sind homologe Cocaïne darstellbar.

Mehrere der Verbindungen dieser Gruppe treten in verschiedenen, optisch activen Modificationen auf: B. 23, 979; 25, 927.

Atropin, $C_{17}H_{23}NO_3$, farblose Säulen, geruchlos, von stark bitterem Geschmack, wird durch Barytwasser in Tropasäure und Tropin, $C_8H_{15}NO$ (S. 516), gespalten, und ist daher der Tropasäureester des Tropins. Entsteht aus diesen Componenten durch Eindampfen der gemischten verdünnt-salzsauren Lösungen.

Bei Anwendung optisch activer (r-, l-) Tropasäure entstehen dabei ein *rechts-* und ein *linksdrehendes* Atropin (B. 22, 2590). Verwendet man statt Tropasäure ein Homologes derselben, so entstehen homologe Basen, die „*Tropeïne*", z. B. liefert die Mandelsäure das **Homatropin**, $C_{16}H_{21}NO_3$, welches wie Atropin mydriatisch, aber weniger andauernd wirkt (Ann. 217, 82, *Ladenburg*).

Hyoscyamin, Nadeln oder Tafeln, Sm.-P. 109°, ist dem Atropin isomer und sehr ähnlich und wandelt sich leicht in dieses um, z. B. unter dem Einfluss alkoholischen Kalis (*Will*, B. 21, 1725, 2777). Es dürfte aus l-Tropasäure und l-Tropin als Componenten bestehen, somit mit Atropin *stereoisomer* sein (B. 22, 2590).

Hyoscin, $C_{17}H_{21}NO_4$, Sm.-P. 55°, zerfällt durch Barytwasser in Tropasäure und eine dem Tropin ähnliche Base (A. 271, 110).

B. Opiumbasen.

Im Opium (Papaver somniferum) sind enthalten:

1. **Morphin**, $C_{17}H_{19}NO_3$, $= C_{17}H_{17}NO(OH)_2$, kleine, bitter schmeckende Prismen ($+ H_2O$). Wichtiges Schlafmittel. Als Base einwerthig und tertiär.

Liefert bei der Destillation mit Zinkstaub hauptsächlich Phenanthren und scheint zugleich ein Derivat des Morpholins (S. 503) zu sein. Constit.: *Knorr*; *Skraup*; s. u. a. B. **27**, 1144; **29**, 65.

2. **Codeïn**, Methylmorphin, $C_{18}H_{21}NO_3$, entsteht auch durch Methylirung des Morphins.

3. **Thebaïn**, $C_{19}H_{21}NO_3$. 4. **Narceïn**, $C_{23}H_{29}NO_9$ (A. **286**, 248).

5. **Papaverin**, $C_{21}H_{21}NO_4$, und 6. **Berberin**, $C_{20}H_{17}NO_4$, sind beide Derivate des Isochinolins. Constit.: M. f. Ch. **9**; B. **24**, R. 157.

7. **Narcotin**, $C_{22}H_{23}NO_7$; glänzende Prismen; ist durch Wasseraufnahme spaltbar in **Meconin**, $C_{10}H_{10}O_4$, das Anhydrid der Meconinsäure (S. 443), welches auch im Opium vorhanden ist, und in **Cotarnin**, $C_{12}H_{13}NO_3$ (Prismen, $+ H_2O$), welches durch Brom in Dibrompyridin überführbar ist. Es ist wie Papaverin ein Benzyl-isochinolinderivat. Constitution: *Roser*, A. **254**, 351, 356.

C. Chinabasen.

In den Chinarinden (Cinchona-arten) sind enthalten:

1. **Chinin**, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O$. Prismen oder seideglänzende Nadeln; Sm.-P. 177°. Zweiwerthige Base von intensiv bitterem Geschmack und alkalischer Reaction, deren Sulfat oder Chlorhydrat als fiebervertreibendes Mittel ausgedehnte Verwendung findet. Die Chininsalze sind in verdünnter Lösung durch prachtvolle, blaue Fluorescenz ausgezeichnet.

Als Base ist das Chinin ein zweifach tertiäres Diamin, enthält ausserdem seinen Reactionen nach ein Hydroxyl und ein Methoxyl und scheint aus zwei verschiedenen Systemen zu bestehen, gemäss der Formel:

$$(CH_3O).C_9H_5N—C_{10}H_{15}(OH)N.$$

Das erste der Systeme stellt den Rest eines p-Methoxychinolins vor, welche Verbindung aus Chinin durch schmelzendes Kali erhalten wird (S. 508). Das zweite System, die sog. „zweite" Hälfte des Chininmolecüles, giebt als Spaltungsproducte bald ein Pyridinderivat (beim Schmelzen mit Alkali β-Aethylpyridin), bald stickstofffreie Benzolabkömmlinge (bei successiver Behandlung mit Phosphorpentachlorid, Kali und Bromwasserstoff unter Ammoniakentwickelung einen phenol-

artigen Körper, $C_{10}H_{12}OH$); es wird sich wahrscheinlich von einem Piperidinring mit zwei Seitenketten: einer Vinyl- und einer Aethylolgruppe ableiten; der Benzolring entstünde hiernach erst bei der Spaltung.

Durch Oxydation erhält man aus Chinin **Chininsäure**, $C_9H_5N(OCH_3)CO_2H$ (S. 509), und aus der „zweiten" Hälfte **Merochinen**, $C_9H_{15}NO_2$ (Constit. s. B. **28**, 3150), welches zu **Cincholoiponsäure**, $C_6H_{11}N(CO_2H)_2$, weiter oxydirt wird. Erhitzen mit Salzsäure führt unter Abspaltung von Methyl zu **Apochinin**, $C_{19}H_{20}N_2(OH)_2$. Vgl. B. **14**, 1852; A. **204**, 90; *Skraup*, M. f. Ch. **10**, 220; *Königs* u. *Comstock*, B. **25**, 1539 (hier auch Literaturangaben); **26**, 713; **28**, 1986; **29**, 372.

2. **Cinchonin**, $C_{19}H_{22}N_2O$, gleich $C_{19}H_{21}(OH)N_2$, weisse, sublimirbare Prismen oder Nadeln von schwächerer antifebriler Wirkung wie Chinin, leitet sich vom Chinin durch Austausch von (OCH_3) gegen Wasserstoff ab. Durch Oxydation liefert es Cinchoninsäure (S. 509), durch Kalischmelze Chinolin. Constit. s. a. B. **27**, 1187; **28**, 1063.

3. **Conchinin**, $C_{20}H_{24}N_2O_2$; 4. **Cinchonidin**, $C_{19}H_{22}N_2O$, sind dem Chinin resp. Cinchonin isomer und minder wirksam.

D. Strychnosbasen.

In den Brechnüssen (Strychnos nux vomica etc.) sind enthalten:

1. **Strychnin**, $C_{21}H_{22}N_2O_2$, und 2. **Brucin**, $C_{23}H_{26}N_2O_4$. Ersteres, ausgezeichnet durch seine fürchterliche Giftigkeit (erzeugt Starrkrampf), bildet vierseitige Prismen und liefert bei der Kalischmelze Chinolin und Indol, beim Destilliren mit Kalk β-Picolin (Neuere Lit.: A. **264**; **268**, 229; B. **26**, 333). Das Brucin (Prismen) giebt bei der Kalischmelze Homologe des Pyridins.

E. Weitere Alkaloide.

Veratrin, $C_{22}H_{42}NO_9$, aus Veratrum album.

Sinapin, $C_{16}H_{23}NO_5$, aus dem weissen Senfsamen, ist ein Derivat einerseits des Cholins, andererseits der Gallussäure, also kein Pyridinabkömmling.

Sparteïn, $C_{15}H_{26}N_2$ (in Spartium Scoparium).

Leichenalkaloide (Ptomaïne) s. S. 540.

XXXVI. Terpene und Campher.

Vgl. *M. Scholtz*: Die Terpene. Stuttgart 1896.

Aeltere Literatur: Vgl. z. B. *Berthelot-Riban*, Ann. chim. phys. [5] 6, 1 (1875); neuere: insbesondere *O. Wallach*, B. **24**, 1525; A. **268** ff.; **289**, 337, und *Baeyer*, B. **26** ff.; **29**, 3, 1923.

Viele Pflanzen enthalten, zumal in ihren Blüthen und Früchten, ölartige Substanzen, welchen sie ihren specifischen Geruch oder Duft verdanken, und welche man aus ihnen z. B. durch Destillation mit Wasserdampf darstellen kann. Man nennt dieselben ätherische Oele und hat sie früher in eine besondere Classe zusammengestellt. Jetzt sind sie zum Theil als völlig heterogene Verbindungen erkannt (z. B. Bittermandelöl = Benzaldehyd; Römisch-Kümmelöl = Cymol und Cuminaldehyd, etc.), zum Theil als Gemische von solchen Verbindungen mit hauptsächlich Kohlenwasserstoffen von der Formel $C_{10}H_{16}$, den *Terpenen*, welche in anderen ätherischen Oelen überwiegend oder fast ausschliesslich enthalten sind. So besteht das Thymianöl aus dem Terpen „Thymen", Cymol und Thymol; das Terpentinöl, Citronenöl, Orangenöl etc. hauptsächlich aus Terpenen.

In wiederum anderen ätherischen Oelen sind sauerstoffhaltige, den Terpenen nahe stehende, durch charakteristischen Geruch ausgezeichnete Verbindungen, die *Campher*, meist von der Formel $C_{10}H_{16}O$ oder $C_{10}H_{18}O$ enthalten, von denen mehrere als *„olefinische* Campher": Geraniol, Linalool, Citral und Citronnellal schon früher (S. 97 u. 147) beschrieben worden sind, aber genetisch den eigentlichen Camphern nahe stehen.

Die **Terpene**, zu denen neuerdings auch synthetisch dargestellte Producte hinzutreten, finden sich besonders in Coniferen (Pinus, Picea, Abies etc.), dann in Citrusarten u. s. f. Die aus den einzelnen Pflanzen zunächst isolirten Producte, welche man nach ihrer Herkunft als *Terpentinöl*, *Citren* (aus Citronenöl), *Hesperiden* (aus Orangenöl), *Thymen* (aus Thymian), *Carven* (aus Kümmelöl), *Eucalypten*, *Oliben* etc. bezeichnet hat, haben gewöhnlich annähernd gleiche Siedepunkte (zwischen 160 und 190°; S.-P. s. Tab.), sind aber meist keine chemischen Individua, sondern Gemische isomerer Verbindungen. Eine Trennung derselben (alle mit Ausnahme des Camphens sind flüssig) durch fractionirte Destillation ist kaum durchführbar. Dagegen gelingt es, sie durch krystallisirte Derivate chemisch zu charakterisiren und zum Theil daraus chemisch rein wieder zu gewinnen. Die bezüglichen Methoden sind seit 1884 speciell durch *O. Wallach* (Liebig's Annalen) ausgebildet worden und haben die nachfolgende (später zu begründende) Classificirung ermöglicht:

		Sm.-P.	S.-P.	Bromide (S. 523) Sm.-P.	Hydrochloride (S. 523) Sm.-P.
I. Gruppe (*Terpangruppe*, s. S. 528)	Limonen	fl.	175°	Br_4: 104°	+ 2 HCl: 50° (trans-Form)
	Dipenten	fl.		Br_4: 125°	
	Sylvestren	fl.	176°	Br_4: 135°	+ 2 HCl: 72°
	Terpinolen	fl.	ca. 185°	Br_4: 118°	[+ 2 HCl: 50°]
	Terpinen	fl.	180°		
II. Gruppe (*Camphangruppe*, s. S. 531)	Pinen	fl.	160°	Br_2: 170°	+ HCl: 125°
	Camphen	50°	161°	—	+ HCl: zersetzl.
	Fenchen	fl.	ca. 151°	Br_2	

Als Hydroterpene, $C_{10}H_{18}$, erscheinen einige synthetisch erhaltene Kohlenwasserstoffe, so Dihydrodipenten aus Dipenten, Menthen und Carvomenthen aus Menthol bezw. Carvon (s. d.).

Ausser diesen Terpenen, $C_{10}H_{16}$, existiren ferner Hemiterpene, C_5H_8; Sesquiterpene, $C_{15}H_{24}$, und Polyterpene $(C_{10}H_{16})_x$, welche eine dritte Gruppe bilden (S. 534).

Die Campher sind im Gegensatz zu den Terpenen meist feste Substanzen und ihrer chemischen Natur nach Alkohole oder Ketone, welche sich von Hydroterpenen (s. o.) ableiten; hierhin gehören:

1. Gruppe (Terpangruppe, s. S. 530):		2. Gruppe des gew. Camphers:	
Menthol	$C_{10}H_{20}O$	Borneol	$C_{10}H_{18}O$
Carvomenthol	$C_{10}H_{20}O$	Campher	$C_{10}H_{16}O$
Terpineol	$C_{10}H_{18}O$	Fenchon	$C_{10}H_{16}O$
Terpin	$C_{10}H_{20}O_2$		
Menthon	$C_{10}H_{18}O$		

Synthesen. 1. Aus Bernsteinsäureester ist Diketohexamethylendicarbonsäureester (S. 337) und hieraus nach complicirterer Reaction ein Kohlenwasserstoff, $C_{10}H_{16}$, dargestellt worden, welcher völlig Terpencharakter besitzt und nach der Synthese ein Dihydrocymol ist. S. bei Constitution und *Baeyer*, B. **26**, 233.

2. Carvon, $C_{10}H_{14}O$, ein im Kümmelöl enthaltenes Keton (S. 530), welches leicht in das Benzolderivat Carvacrol (S. 401) und in Cymol übergeht, giebt durch Reduction und Wasserabspaltung Terpinen, $C_{10}H_{16}$, und mit Hydroxylamin Nitrosolimonen (S. 529).

3. Von hervorragendem Interesse ist die Bildung von Terpinen und daneben Dipenten, $C_{10}H_{16}$, durch Wasserentziehung aus dem S. 97 besprochenen aliphatischen Alkohol Linalool, $C_{10}H_{18}O$ (*Semmler*; vgl. z. B. J. pr. Ch. **45**, 596).

4. Ein synthetisch erhaltenes m-Isopropylmethylketocyclohexen, $C_{10}H_{16}O$, zeigt im chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit gewissen Camphern (A. **281**, 45).

Verhalten. A. der Terpene.

1. Die Terpene sind *leicht oxydirbar*, vielfach schon durch den Sauerstoff der Luft. Concentrirte Salpetersäure wirkt unter heftiger Reaction meist verharzend. Gelindere Oxydationsmittel dagegen führen oft zu *Benzolderivaten*. So giebt Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$, durch Erhitzen mit Jod direct Isopropyl-p-methylbenzol = Cymol; bei energischer Oxydation liefert es wie die paradialkylsubstituirten Benzole Terephtalsäure u. s. f. Eine andere Oxydationsrichtung führt z. B. vom Pinen mittelst verdünnter Salpetersäure zur aliphatischen Terpenylsäure etc.

Verhalten gegen Kaliumdichromat und Schwefelsäure (A. 250, 325) s. B. 27, 3493. — Bei anderen Terpenen existiren Uebergänge zum o-Xylol (s. Cantharen) und (complicirtere) zum m-Xylol (s. Cineol).

2. Die Terpene zeigen eine Reihe von *additionellen Reactionen*; eine Gruppe derselben, die **Camphangruppe** (S. 531), vermag nur zwei einwerthige Atome, eine andere, die **Terpangruppe** (S. 528), aber vier solche anzulagern.

a) Mit Brom entstehen *Dibromide* oder (Terpangruppe) die oft charakteristischen *Tetrabromide*, $C_{10}H_{16}Br_4$.

b) Mit Chlorwasserstoff vereinigen sie sich theils nur zu *Monohydrochloriden*, $C_{10}H_{16}.HCl$, (Camphangr.), theils (Terpangr.) zu *Dihydrochloriden*, $C_{10}H_{16}.2HCl$; analog mit Brom- und Jodwasserstoff.

c) Mit Nitrosylchlorid (*Tilden*), resp. durch Behandlung der Terpene mit Aethylnitrit, Eisessig und Salzsäure (*Wallach*), werden die *Nitrosochloride*, $C_{10}H_{16}(NO)Cl$, erhalten, feste, gegen 100^0 schmelzende Substanzen (zum Theil durch blaue Farbe ausgezeichnet, s. Terpenol S. 530). Dieselben setzen sich mit organischen Basen, z. B. Benzylamin, Anilin, Piperidin, zu den wohl charakterisirten *Nitrolaminen*, $C_{10}H_{16}(NO)(NHR)$, um (*Wallach*). Einige spalten ferner leicht Salzsäure ab unter Bildung von *Nitrosoverbindungen*, $C_{10}H_{15}NO$.

d) Mit salpetriger Säure treten mehrere Terpene zu festen *Nitrositen*, $C_{10}H_{16}(NO)(NO_2)$, zusammen, so Terpinen und Phellandren.

3. Viele Terpene sind leicht polymerisirbar.

4. Manche derselben zeigen eine sehr grosse Neigung, sich unter bestimmten Bedingungen, z. B. durch Säuren, in stabilere Isomere umzulagern.

5. In Essigsäureanhydrid- oder Alkohollösung geben die Terpene mit conc. Schwefelsäure (gelbe) rothe oder blaue Farbreactionen (s. z. B. B. 27, 3489).

6. *Polarimetrisches Verhalten.* Die meisten Terpene existiren sowohl in einer rechtsdrehenden als auch einer gleich stark linksdrehenden Modification. Beim Vermischen gleicher Theile dieser Modificationen

entstehen im Allgemeinen inactive Mischungen unter Beibehalten der sonstigen chemischen Eigenschaften. Durch Vereinigung von Rechts- und Links-Limonen entsteht indess eine eigenthümliche „racemische Verbindung", das inactive Dipenten, dessen Derivate in Schmelzpunkt, Löslichkeit etc. von den entsprechenden Derivaten der Componenten wesentlich verschieden sind (vgl. Trauben- und active Weinsäure).

7. *Uebergang von Terpenen in Campher*: Durch Addition von Halogenwasserstoff an Terpene, $C_{10}H_{16}$, entstehen Hydrochloride, welche leicht Halogen gegen Hydroxyl austauschen und so in Angehörige der Camphergruppe übergehen, z. B. giebt Dipenten, $C_{10}H_{16}$, ein Dihydrochlorid, $C_{10}H_{18}Cl_2$, das schon beim Stehen mit Weingeist Terpin, $C_{10}H_{18}(OH)_2$ (s. d.), liefert.

8. *Ueberführung von Terpenen in aliphatische Verbindungen* von gleicher Kohlenstoffzahl s. A. 278, 302.

B. der Campher.

Die Campher zeigen entweder die Natur von Ketonen oder von Alkoholen (ein- oder zweiwerthigen); die Zusammensetzung der einfacheren liegt zwischen $C_{10}H_{14}O$ und $C_{10}H_{20}O$. Während die Körper letzterer Formel sich wie gesättigte Verbindungen verhalten, zeigen von den anderen manche den Charakter ungesättigter Substanzen, sind sehr leicht oxydirbar, additionsfähig etc.

Die Ketoncampher geben Oxime, die mittelst Natrium und Alkohol in durch krystallisirende Derivate ausgezeichnete Basen übergeführt werden können (z. B. B. 27, 3486). Auch durch Erhitzen der Ketoncampher mit Ammoniumformiat werden Basen erhalten (*Leuckart*, B. 20, 104), z. B. aus Campher, $C_{10}H_{16}O$, Bornylamin, $C_{10}H_{17}.NH_2$, welche sich charakteristisch verhalten (vgl. B. 24, 3993). Zur Identificirung der Ketoncampher können ferner häufig die Verbindungen dienen, welche sie mit Semicarbazid oder mit Amidoguanidin bilden (B. 27, 1918).

Durch Reduction mit Natrium gehen die Ketoncampher in Alkoholcampher (*Berthelot*) über und können aus diesen durch Oxydation mit Bichromat und Schwefelsäure wieder erhalten werden.

Uebergänge von Camphern in Terpene: Die Hydroxylgruppe der Alkoholcampher lässt sich mittelst Salzsäure oder Phosphorpentachlorid durch Halogen ersetzen; die so erhaltenen Chloride spalten mit alkoholischem Kali Halogenwasserstoff ab und liefern Terpene, z. B. giebt Borneol, $C_{10}H_{18}O$, Bornylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, und dieses Camphen, $C_{10}H_{16}$.

Constitution. Die Terpene der Molecularformel $C_{10}H_{16}$ fasste man früher kurzweg als Dihydrocymole auf und leitete vom Dihydrocymol auch die Campher als zugehörige Ketone und Alkohole ab.

Hierzu schien man durch die Bildung von Cymol aus Pinen mittelst Jod und aus Campher durch Phosphorsäureanhydrid berechtigt.

Gerade diese Reactionen aber sind complexerer Natur, und die daraus auf die Natur des Pinens und Camphers gezogenen Rückschlüsse unberechtigt.

Im Augenblick ist nur für wenige Verbindungen die genaue Constitution sicher festgestellt und gerade für Pinen und Campher ist sie noch zweifelhaft. Aus dem Verhalten und den synthetischen Reactionen lässt sich bis jetzt etwa Folgendes schliessen:

1. Die Terpene sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe; es folgt dies aus den Reactionen 2 bis 4, der leichten Oxydirbarkeit, sowie dem spectrometrischen Verhalten (S. 38).

2. Die Terpene enthalten einen geschlossenen Ring.

Das den Terpenen, $C_{10}H_{16}$, entsprechende gesättigte Paraffin Decan, $C_{10}H_{22}$, besitzt sechs H-atome mehr. Wären die Terpene Olefine, so müssten sie sechs einwerthige Atome aufnehmen können und so gesättigte Verbindungen geben. Man erhält solche (z. B. Tetrabromide) aber schon nach Zufügen von zwei oder vier einwerthigen Atomen. Zum gleichen Resultat führt die spectrometrische Prüfung.

3. Dieser geschlossene Ring ist ein sechsgliedriger.

Die meisten Terpene gehen leicht, insbesondere durch Oxydationsmittel (s. S. 523, 1) in Benzolderivate, speciell in Cymol, $C_{10}H_{14}$, über. Die einfacheren unter ihnen (und mithin auch gewisse damit nahe verwandte Campher) sind demnach als partiell hydrirte Benzolabkömmlinge (S. 332, 347), speciell als *Dihydrocymole*, $C_{10}H_{16}$, zu betrachten.

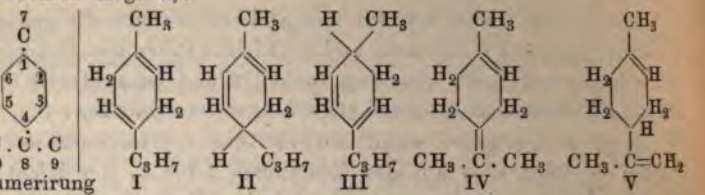
Dies wird bestätigt durch die oben besprochenen Synthesen Nr. 1 bis 3, insbesondere diejenige des Terpinens und Dipentens aus Linalool, welche Reaction besondere Bedeutung gewinnt in Zusammenhang mit der Thatsache, dass das Citral, $C_{10}H_{16}O$ (S. 147), welches als Aldehyd zwei Atome Wasserstoff weniger enthält als der genannte zugehörige Alkohol Linalool, in ganz paralleler Reaction durch Wasserabspaltung in Cymol übergeht (*Semmler*).

Als solche Dihydrocymole sind aufzufassen diejenigen Terpene, welche vier einwerthige Atome addiren, also zwei Aethylenbindungen enthalten (1. Gruppe, s. Uebersicht S. 522).

Baeyer empfiehlt diese erste Gruppe von Terpenen als „*Terpangruppe*“ zusammen zu fassen. Das Hexahydrocymol, $C_{10}H_{20}$, wird *Terpan* genannt; in Anlehnung an die internationale Nomenclatur ist dann Tetrahydrocymol, $C_{10}H_{18}$, als *Terpen* (im Speciellen) und Dihydrocymol, $C_{10}H_{16}$, als *Terpadien* zu bezeichnen (B. 27, 436).

Dihydrocymole mit zwei Aethylenbindungen im Benzolkern sind analog den Dihydrophtalsäuren je nach dem relativen Ort der Doppelbindungen in verschiedenen Isomeren denkbar; ferner sind auch Terpadiene vorauszusehen, welche eine oder beide Aethylenbindungen

in der Seitenkette enthalten (Bezeichnungsweise s. S. 333 u. B. **27**, 437). Beispiele (ohne Spiegelbild- und Cistransisomere sind 14 Terpadiene theoretisch möglich):



Numerirung

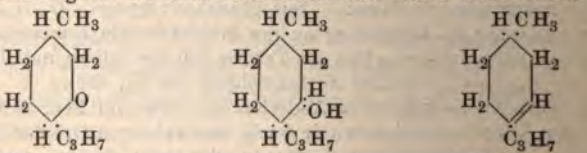
Von diesen Formeln dürfte Nr. IV dem Terpinolen zukommen (⊿ 1,4(8)-Terpadien, *Baeyer*, B. **27**, 450), während Nr. V (⊿ 1,8(9)-Terpadien) neuerdings dem Limonen zugeschrieben wird (*G. Wagner*, B. **27**, 1653). Die bezüglichen Constitutionsermittelungen stützen sich wesentlich mit auf diejenige von Menthol und Menthen (s. f. S.).

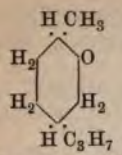
4. Die zweite Gruppe von Terpenen $C_{10}H_{16}$ (*Camphangruppe*, S. 523) ist nur für zwei einwerthige Atome direct aufnahmsfähig und besitzt daher nur eine Aethylenbindung. Dieser Gruppe gehören insbesondere Pinen und Camphen an.

Während letzterem wahrscheinlich dasselbe Ringsystem, wie dem Campher (S. 533, B. **26**, 3056) zu Grunde liegt, sind die Untersuchungen über Pinen minder fortgeschritten (B. **28**, 1344; **29**, 13, 1924).

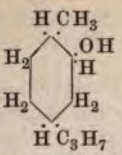
5. In ähnlicher Weise zerfallen die Campher in zwei Hauptgruppen, welche der Terpan- und Camphangruppe entsprechen.

In die Terpangruppe gehört insbesondere das Menthol, $C_{10}H_{20}O$. Da es durch Reduction Hexahydrocymol („o. N." „Terpan") liefert, so erscheint es als ein Hydroxylderivat des letzteren, ein „*Terpanol*", und da es ein secundärer Alkohol ist und bei der Oxydation das zugehörige Keton Menthon (ein „*Terpanon*") liefert, so muss sich das Hydroxyl in o-Stellung entweder zu C_3H_7 oder zu CH_3 befinden. Nun giebt das Carvon (Carvol), $C_{10}H_{14}O$, das Isomere des Carvacrols, $C_6H_3(C\overset{1}{H}_3)(C_3\overset{4}{H}_7)(O\overset{2}{H})$ (Constitution s. bei „Nachträgen"), durch Reduction ein vom Menthon verschiedenes Terpanol, „Carvomenthol" (mit OH in 2), woraus für das OH des Menthols die Stellung (3) sich ergiebt (*Baeyer*, B. **26**, 820). Aus den zwei Terpanolen entstehen durch Wasserabspaltung zwei verschiedene „*Terpene*" („o. N."), Menthen und Carvomenthen, woraus im Zusammenhang mit weiteren Thatsachen auch deren Constitution folgt:

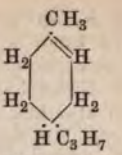




Carvomenthon
$C_{10}H_{18}O$



Carvomenthol
$C_{10}H_{20}O$



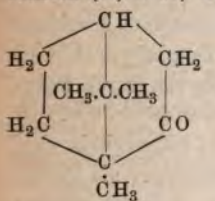
Carvomenthen
$C_{10}H_{18}$

In ähnlicher Weise gelangt man für das Terpineol (S. 530) als tertiäres Terpanol (OH an 1, 4 oder 8) zur Formel eines Δ^1-Terpen-8-ols (vgl. B. **26**, 2268). Von Terpanolen sind sieben Stellungsisomere vorauszusehen. — Zu dieser Gruppe gehört auch der zweiwerthige Alkohol Terpin (S. 531).

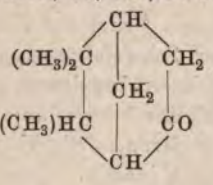
Von manchen dieser Substanzen existiren noch optische sowie cistransisomere Modificationen.

6. Die Constitution der Verbindungen einer zweiten Camphergruppe, der Gruppe des gewöhnlichen Camphers, steht weit mehr in Frage.

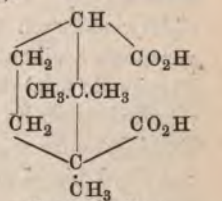
Die früher von *Kekulé* aufgestellte Formel eines Ketotetrahydrocymols tritt ganz zurück gegenüber zwei anderen, z. Z. hauptsächlich discutirten, von *Bredt* (I, s. u.; B. **26**, 3046) und von *Tiemann* aufgestellten (II, s. u.; B. **28**, 1079; **29**, 119; A. **292**, 55):



(I) *Bredt*



(II) *Tiemann*



Camphersäure
$C_{10}H_{16}O_4$

Zur Beurtheilung kommen u. a. folgende Gesichtspunkte in Betracht.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure entsteht aus Campher kein Benzolderivat, sondern Camphersäure, eine zweibasische Säure, welche mit Chromsäure (*Königs*, B. **26**, 2337) Trimethylbernsteinsäure liefert; das Kohlenstoffskelett der letzteren dürfte demnach schon im Campher vorhanden sein. Beim Destilliren mit Phosphorpentoxyd entsteht dagegen unter Wasserabspaltung Cymol. Diesen Spaltungen suchen beide Formeln gerecht zu werden durch Auffassung des Camphers als die Combination zweier Cyclopentane mit drei gemeinsamen Ringgliedern, bezw. als Derivat eines p-Methylendihydrobenzols (auch Mesomethylendihydrobenzol genannt, ein Dihydrobenzol mit durch CH_2 brückenartig verbundenen p-Kohlenstoffatomen). Hiernach erscheint der Campher verwandt mit p-Methylendihydrobenzoësäure (S. 430) und mit Tropiliden

(S. 518, A. **280**, 120). Von der Formel (I) würde sich die a. v. S. gegebene Camphersäureformel durch oxydative Sprengung des Hexamethylenringes ableiten.

7. Borneol ist der dem Campher entsprechende Alkohol. Wie aus Menthol Menthen entsteht, so aus Borneol Camphen, daher ist auch in diesem das Ringsystem des Camphers anzunehmen.

8. *Ueber Zusammenhang zwischen Constitution und optischem Verhalten*: *s. Brühl*, B. **21**, 145, 457; **25**, 151 etc.

9. Erklärung der Uebergänge von Camphan- zu Terpanderivaten s. z. B. B. **26**, 3057, zu hydrirten m-Xylolen B. **26**, 3053.

Specielle Charakteristik der Terpene und Campher.

I. Terpangruppe.

a. Kohlenwasserstoffe.

1. **Dipenten** (⊿1,8(9)-Terpadien?), **inactives** (racem.?) *Limonen*, *Cinen*, $C_{10}H_{16}$. Findet sich z. B. im Oleum Cinae, neben Cineol. Entsteht aus Pinen, Camphen, Limonen etc. durch mehrstündiges Erhitzen auf 250 bis 270° (Isomerisation), sowie aus seinem Dihydrochlorid (s. u.) durch Abspaltung zweier Molecüle Chlorwasserstoff. Bildet sich ferner aus Pinen unter dem Einflusse verdünnter alkoholischer Schwefelsäure, aus Terpinhydrat und Terpineol (s. u.) durch Wasserabspaltung, aus Isopren durch Polymerisation, aus Kautschuk durch Destillation, neben Isopren u. s. f. Es bildet eine angenehm citronenartig riechende Flüssigkeit vom S.-P. 175 bis 176°. Optisch inactiv. Es ist beständiger als Pinen. Durch Säuren ist es isomerisirbar zu Terpinen. Sein (inactives) Nitrosochlorid giebt durch Abspaltung von Salzsäure das sogenannte **Nitrosodipenten** (inactives Carvoxim), vom Sm.-P. 93°. *Const.*: B. **28**, 2145.

Dipentendihydrochlorid (1,4-Dichlorterpan), $C_{10}H_{18}Cl_2$, entsteht in zwei cistransisomeren Modificationen (Sm.-P. 50 und ca. 25°) durch Salzsäureanlagerung an Dipenten, Limonen etc.; auch aus feuchtem Pinen unter vorhergehender Umlagerung in Dipenten.

Dipententetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$, Sm.-P. 125°, entsteht mittelst Brom aus Dipenten durch Addition, sowie aus Terpineoltribromid durch Substitution.

d-Limonen, *Hesperiden*, *Citren*, *Carven*, ist der fast ausschliessliche Bestandtheil des Pomeranzenschalenöls (Ol. cort. Aurant.); ferner der Hauptbestandtheil des Dillöls, Kümmelöls, Erigeronöls etc. Mit Pinen gemischt bildet es das Citronenöl. Es siedet bei 175° und

bildet ein bei 104° schmelzendes, rechtsdrehendes Tetrabromid, $C_{10}H_{16}Br_4$. Es wird sehr leicht zu Dipenten inactivirt.

l-Limonen ist neben l-Pinen im Fichtennadelöl enthalten. Sein Tetrabromid, gleichfalls bei 104° schmelzend, verhält sich zum d-Limonentetrabromid wie l- zu d-Weinsäure und vereinigt sich mit jenem zu dem der Traubensäure entsprechenden Dipententetrabromid von Sm.-P. 125° (s. o.).

l- und d-Limonen geben Nitrosochloride, $C_{10}H_{16}NOCl$, von entsprechendem Drehungsvermögen, und diese durch Abspaltung von Chlorwasserstoff das d- bezw. l-Nitrosolimonen, $C_{10}H_{15}NO$, identisch mit den *Carvoximen* (S. 530).

2. **Terpinolen** (Δ1,4(8)-Terpadien), $C_{10}H_{16}$, siedet bei 185°. Entsteht durch Wasserabspaltung aus Terpineol und lässt sich wieder in dieses verwandeln. Giebt ein Dibromid. Sm.-P. 70°. *Baeyer*, B. 27, 448.

3. **Sylvestren** ist der rechtsdrehende Hauptbestandtheil des schwedischen und russischen Terpentinöls. S.-P. 176°. Wird von Chromsäuregemisch schon in der Kälte zerstört. Mit Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure giebt es eine prächtig blaue Färbung. Sein Dihydrochlorid, isomer Dipentendihydrochlorid, schmilzt bei 72° und ist rechtsdrehend. Das synthetisch aus Caron erhaltene **Carvestren**, $C_{10}H_{16}$, ist wahrscheinlich die inactive Modification des Sylvestrens (B. 27, 3490).

Von diesen Terpenen verschieden durch die Fähigkeit der Vereinigung mit salpetriger Säure sind Terpinen und Phellandren.

4. **Terpinen**, $C_{10}H_{16}$, entsteht durch Wasserabspaltung aus Terpineol, wahrscheinlich unter Umlagerung. Wird im Gegensatz zu anderen Terpentinölen durch Chromsäuremischung schon in der Kälte zerstört. Giebt ein festes Nitrosit, Sm.-P. 155°. Terpinen ist in manchen Eigenschaften sehr ähnlich dem

Synthet. **Dihydrocymol**, S.-P. etwa 174°, aus Succinylobernsteinsäureester (s. Synthese 1). Zeigt völlig Terpencharakter, riecht terpentinartig, verharzt an der Luft, entfärbt Permanganat augenblicklich und addirt Brom. Constit.: B. 27, 453.

5. **Phellandren.** Kommt als d-Ph. im Wasserfenchel (Phellandrium), als l-Ph. im Oel von Eucalyptus Amygdalina vor.

Als *Dihydroproducte* („o. N." „Terpene") dieser Terpadiene sind zu betrachten:

Menthen, $C_{10}H_{18}$, aus Menthol durch Ueberführung in das Bromid und Bromwasserstoffabspaltung erhalten; S.-P. 167°; und

Carvomenthen, $C_{10}H_{18}$, ebenfalls synthetisch aus Carvon dargestellt. S.-P. 175°. Ist isomer mit Menthen; beide Kohlenwasserstoffe sind Tetrahydrocymole (Constit.: s. S. 526 und 527).

Dihydrodipenten, erhalten aus Dipentendijodhydrat, ist dem Carvomenthen äusserst ähnlich (B. 26, 825).

Als *niederes Homologes der Terpene* erscheint das **Cantharen**, C_8H_{12} (aus Cantharidin durch Phosphorpentasulfid). S.-P. 135°; riecht terpentinartig und verharzt an der Luft. Giebt bei der Oxydation Orthotoluylsäure und Phtalsäure, ist daher sehr wahrscheinlich o-Dihydroxylol.

b. Alkohole und Ketone.

1. **Menthol** (3-Terpanol), *Menthacampher*, $C_{10}H_{19}.OH$, ein gesättigter sec. Alkohol, ist der Hauptbestandtheil des Pfefferminzöls (Mentha piperita). Krystallinische Masse; Sm.-P. 42°; S.-P. 213°. Liefert beim Erhitzen mit Kupfersulfat glatt Cymol. Abspaltung von Wasser giebt Menthen (s. o.), Reduction Hexahydrocymol. Die Oxydation mit Permanganat führt zu β-Methyladipinsäure. Menthol wird als Antisepticum und Anästheticum verwendet.

Menthon (3-Terpanon), $C_{10}H_{18}O$, wird durch Oxydation des Menthols erhalten und ist das zugehörige Keton. Flüssig, S.-P. 207°, zeigt zarten Pfefferminzgeruch. Existirt in zwei optisch verschiedenen Modificationen (*Beckmann*, A. **250**, 322). Constit.: S. 526 und B. **26**, 824.

2. **Carvomenthol** (2-Terpanol), Tetrahydrocarveol, $C_{10}H_{20}O$, entsteht durch Reduction des Dihydrocarveols.

Carvomenthon (2-Terpanon), Tetrahydrocarvon, $C_{10}H_{18}O$, ist das dem Alkohol Carvomenthol entsprechende Keton (S. 527 und B. **26**, 824).

Dihydrocarveol, $C_{10}H_{18}O$, ein ungesättigter Alkohol, entsteht durch Reduction des Carvons und geht beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure glatt in Terpinen über (B. **24**, 3991); giebt bei der Oxydation **Dihydrocarvon**, $C_{10}H_{16}O$, ein ungesättigtes Keton.

Caron, $C_{10}H_{16}O$, aus Dihydrocarvon zu erhalten, scheint nicht direct zu den Terpenonen zu gehören, da es gegen Permanganat beständig ist. Doch addirt es Bromwasserstoff (Const. s. B. **29**, 6).

Carvon (Terpadien-2-on), auch *Carvol* genannt, $C_{10}H_{14}O$, der Hauptbestandtheil des Kümmelöls (aus Carum Carvi), bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung dieser Substanzen. Wird durch Erhitzn mit glasiger Phosphorsäure in das isomere Carvacrol (S. 401; B. **19**, 12) verwandelt und hat im Gegensatz zu diesem Ketoncharakter, woraus im Wesentlichen seine Constitution folgt. Ueber den Ort der Doppelbindungen s. *Tiemann*, *Semmler* B. **28**, 2145. Giebt mit Hydroxylamin **Carvoxim**, das wie Carvon selbst in drei optisch verschiedenen Modificationen existirt und identisch mit Nitrosolimonen ist.

3. **Terpineol** (Δ1-Terpen-8-ol), $C_{10}H_{18}O$, Sm.-P. 35°, S.-P. 217°, in ätherischen Oelen enthalten, entsteht aus Terpin durch Wasserabspaltung und giebt durch nochmalige Wasserabspaltung Dipenten, Terpinolen und Terpinen; durch Schwefelsäure geht es in Cineol über (B. **27**, 1652; **28**, 1775). Ein weiteres

4. **Terpenol** (Δ4(8)-Terpen-1-ol), $C_{10}H_{18}O$, Sm.-P. 70°, liefert ein festes, blaues Nitrosochlorid, wie Tetramethyläthylen (S. 61) und

besitzt daher die Doppelbindung wohl zwischen zwei tertiären C-atomen in 4(8)-Stellung.

5. **Terpin** (1,8-Terpandiol), $C_{10}H_{18}(OH)_2$, Nadeln vom Sm.-P. 105°, hat Glycolcharakter; das Dipentendihydrochlorid, aus dem es durch wässerigen Alkohol schon in der Kälte erhalten wird, ist sein Chlorwasserstoffester. Entsteht ferner aus Pinen unter dem Einfluss von Alkohol und Salpetersäure. Krystallisirt auch mit 1 Mol. Krystallwasser, „Terpinhydrat", Sm.-P. 117°. Durch Abspaltung von Wasser giebt es zunächst Terpineol und Terpenol, dann weiter (durch Kochen mit verdünnten Säuren) je nach den Bedingungen als Hauptproduct Dipenten, Terpinen oder Terpinolen.

Ausser diesem Terpin als cis-Form (S. 25) existirt noch eine trans-Form, Sm.-P. 157°, erhalten aus trans-Dipentendihydrobromid.

Cineol, *Eucalyptol*, $C_{10}H_{18}O$, Sm.-P. — 1°, S.-P. 176°, ist ein in der Natur sehr verbreitetes Terpenderivat. Es bildet den Hauptbestandtheil des Oleum cinae. Entsteht aus cis-Terpin, als dessen Anhydrid es betrachtet wird, und bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Pinen. Geht leicht in Dipenten über.

Stärkere Einwirkung von Chlorwasserstoff führt zum Dipentendihydrochlorid. Oxydation liefert die schön krystallisirende, bei 196° schmelzende **Cineolsäure**, $C_{10}H_{16}O_5$. Dieselbe wird durch Essigsäureanhydrid in **Cineolsäureanhydrid**, $C_{10}H_{14}O_4$, übergeführt; letzteres spaltet beim Erhitzen Kohlenoxyd und Kohlensäure ab unter Bildung eines *Ketons*, $C_8H_{14}O$, mit anscheinend offener Kohlenstoffkette: Methylhexylenketon, vom S.-P. 173 bis 174°, und durchdringendem Geruch nach Amylacetat. Durch Erhitzen mit Chlorzink geht dieses Keton in m-Hydroxylol, $C_8H_{10}.H_2$, über (A. **258**, 319; **271**, 20).

II. Camphangruppe.

a. Kohlenwasserstoffe.

1. **Pinen**, $C_{10}H_{16}$. Hauptbestandtheil des deutschen und amerikanischen Terpentinöls, ferner des Wachholderbeeröls, des Oels von Eucalyptus globulus, des Salbeiöls etc. Bildet neben Sylvestren und Dipenten das russische und schwedische Terpentinöl.

Das *Terpentinöl* wird aus dem Terpentin, dem Harzsaft von Pinusarten, durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen, wobei als Rückstand das Colophonium (Geigenharz) hinterbleibt. Farblose Flüssigkeit von charakteristischem Geruch, stark lichtbrechend, in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. S.-P. 158 bis 161°; Spec. Gew. 0,86 bis 0,89. Löst Harze, Kautschuk (daher zu Oelfarben, Lacken etc. verwendet), auch Schwefel, Phosphor etc. Absorbirt an der Luft

Sauerstoff unter Ozonbildung und Verharzung; dabei entstehen geringe Mengen Ameisensäure, Cymol etc. Verdünnte Salpetersäure bildet Terephtalsäure, Terpenylsäure, $C_8H_{12}O_4$ etc., angesäuertes Permanganat Pinonsäure, $C_{10}H_{16}O_3$ (B. 29, 326). Erhitzen mit Jod liefert unter heftiger Reaction Cymol. Erhitzen mit Jodwasserstoff bildet $C_{10}H_{18}$ und $C_{10}H_{20}$. Uebergang in Terpin s. S. 531. Es wirkt antiseptisch und secretionsbeschränkend.

Das deutsche, französische und venetianische Terpentinöl sind linksdrehend, australisches rechtsdrehend. Diese Verschiedenheiten sind auf die wechselnden Mengen von darin enthaltenem Links- und Rechts-Pinen zurückzuführen.

Inactives Pinen wird rein gewonnen durch Erhitzen des Pinennitrosochlorids mit Anilin (Abspaltung von NOCl). S.-P. 155°; spec. Gew. 0,86.

Pinenhydrochlorid, $C_{10}H_{17}Cl$, Sm.-P. 125°, ist eine feste, weisse, dem Campher ähnlich riechende Krystallmasse („künstlicher Campher"), in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Spaltet man durch Alkalien, Anilin etc. die Salzsäure wieder ab, so erhält man Camphen (*Berthelot*).

Weitere Addition von Chlorwasserstoff an Pinenhydrochlorid findet nicht statt: das Pinen enthält nur eine Doppelbindung.

Das Monohydrojodid des Pinens liefert das gleiche Reductionsproduct, wie Bornyljodid (s. S. 533), nämlich Dihydrocamphen.

Pinennitrosochlorid, $C_{10}H_{16}.NOCl$, entsteht neben Cymol und Pinol (s. d.) durch Einwirkung von Aethylnitrit, Eisessig und Salzsäure auf Pinen. Es bildet bei 103° schmelzende Krystalle und geht durch Erhitzen mit Anilin wieder in reines, inactives Pinen über. Durch alkoholisches Kali entsteht hingegen **Nitrosopinen,** reducirbar zu **Pinylamin,** $C_{10}H_{15}.NH_2$.

2. **Camphen,** $C_{10}H_{16}$. Entsteht aus Pinenhydrochlorid mit alkoholischem Kali, in ähnlicher Weise aus Bornylchlorid, $C_{10}H_{17}Cl$ (s. u.). Existirt als d-, l- und i-Camphen. Feste krystallinische Masse, gegen 50° schmelzend, die nach Terpentinöl und Campher riecht. Stabiler als Pinen. Durch Oxydation in Campher überführbar (*Berthelot*).

Camphen enthält gleichfalls nur eine Doppelbindung. Es bildet nur mit einem Molecül Chlorwasserstoff ein (lockeres) Additionsproduct. Brom giebt ein Monosubstitutionsproduct, kein Tetrabromid. — Das Dihydroproduct,

Dihydrocamphen, wird durch Reduction sowohl aus Bornyljodid wie aus dem Monojodhydrat des Pinens erhalten.

3. **Fenchen,** $C_{10}H_{16}$, aus Fenchon, wie Camphen aus Campher zu erhalten, ist dem Camphen sehr ähnlich, aber flüssig.

b. Alkohole und Ketone.

1. **Borneol,** *Borneocampher*, $C_{10}H_{17}.OH$. Findet sich in der Natur (in Dryobalanops Camphora) und entsteht aus Japancampher durch nascirenden Wasserstoff: $C_{10}H_{16}O + 2H = C_{10}H_{18}O$. Dem Japancampher sehr ähnlich; sechsseitige Blättchen, Sm.-P. 208°, S.-P. 212°. Oxydation verwandelt es zunächst in Campher.

Borneol besitzt den Charakter eines secundären Alkohols, bildet also z. B. Ester, durch Pentachlorphosphor ein Chlorid, das **Bornylchlorid,** $C_{10}H_{17}Cl$, Sm.-P. 148° (isomer Pinenhydrochlorid) (siehe Camphen); ferner **Bornyljodid,** $C_{10}H_{17}J$. **Bornylamin** s. S. 523.

Borneol verhält sich wie eine gesättigte Verbindung, liefert aber mit Brom und Halogenwasserstoff unbeständige Additionsproducte.

Japancampher, *gew. Campher*, $C_{10}H_{16}O$, wird aus dem Campherbaum (Laurus camphora) durch Destillation mit Wasserdämpfen gewonnen. Künstlich entsteht er durch Oxydation von Camphen. Farblose, durchscheinende und leicht sublimirende, glänzende Prismen von charakteristischem Geruch. Sm.-P. 175°. S.-P. 204°. Spec. Gew. 0,985. Ist in alkoholischer Lösung rechtsdrehend; das Drehungsvermögen ist je nach der Herkunft verschieden. Geht beim Destilliren mit Phosphorsäureanhydrid in *Cymol* über, desgleichen, aber minder glatt, durch Chlorzink:

$$C_{10}H_{16}O = C_{10}H_{14} + H_2O.$$

Durch Erhitzen mit Jod entsteht (wie Terpentinöl in Cymol übergeht) aus Campher Carvacrol = Oxycymol (s. S. 401). Durch Salpetersäure wird er zur zweibasischen **Camphersäure,** $C_8H_{14}(CO_2H)_2$ (es existiren 4 optisch active, 2 inactive Modificationen) und weiter zu **Camphoronsäure,** $C_9H_{14}O_6$ (unsymmetrische Trimethylcarballylsäure) etc. oxydirt. Letztere zerfällt bei der trockenen Destillation in Trimethylbernsteinsäure, Isobuttersäure, CO_2, H_2O, und Kohle (B. **26**, 3047; **27**, 2092).

Campher liefert mit Hydroxylamin **Campheroxim,** $C_{10}H_{16}(NOH)$, mit Amylnitrit und Natrium **Isonitrosocampher,** $C_{10}H_{14}O(N.OH)$, [A. **274**, 71], enthält daher eine Gruppe $CH_2.CO$.

Das Oxim vermag durch Wasserverlust in das **Cyanid,** $C_9H_{15}.CN$, überzugehen, welches durch Verseifung **Campholensäure,** $C_9H_{15}.CO_2H$ (B. **26**, 3053), bei der Reduction das **Camphylamin,** $C_9H_{15}(CH_2.NH_2)$, liefert (B. **21**, 1125).

Durch Phosphorpentachlorid entstehen aus Campher zwei **Dichloride,** $C_{10}H_{16}Cl_2$. Auch **Chlor-, Brom-, Nitro-, Amido-campher** sind bekannt; ferner z. B. **Aethylcampher.**

2. **Fenchon,** $C_{10}H_{16}O$, als d-Fenchon in manchen Fenchelölen, als l-Fenchon im Thujaöl enthalten, ist ein dem Campher ähnliches Keton,

lässt sich auch in ein Terpen, das Fenchen (s. d.), überführen, giebt aber keine der Camphersäure entsprechende Verbindung und mit wasserentziehenden Mitteln nicht gewöhnliches Cymol, sondern m-Isopropylmethylbenzol.

3. **Pinol,** *Sobreron*, $C_{10}H_{16}O$, S.-P. 184°, entsteht aus dem Dibromid des Terpineols unter Bromwasserstoffabspaltung, sowie als Nebenproduct aus Pinen bei der Bereitung seines Nitrosochlorides. Riecht ähnlich wie Cineol und scheint wie dieses ein Oxyd zu sein (B. **27**, 1647). Giebt bei Oxydation Terpenylsäure und wenig Terebinsäure.

4. **Thujon,** *Tanaceton*, $C_{10}H_{16}O$, im Thuja- und Rainfarrenöl enthalten, und

5. **Pulegon,** $C_{10}H_{16}O$, aus Poleiöl, sind beide ungesättigte Ketone.

III. Hemi-, Sesqui-, Polyterpene und Verwandtes.

Die empirische Zusammensetzung der Terpene kommt auch noch einer Reihe von Verbindungen abweichenden Moleculargewichts zu, welche chemisch mit den eigentlichen Terpenen verwandt sind. Es sind dies die Hemiterpene, C_5H_8, z. B. **Isopren** (S. 65), welche durch Polymerisation in Terpene, z. B. Dipenten, übergehen; die Sesquiterpene, $(C_5H_8)_2$: **Cedren, Cardinen, Caryophyllen, Cloven** $= C_{15}H_{24}$, S.-P. 250 bis 260°, und die Polyterpene $(C_5H_8)_x$: **Colophen,** $C_{20}H_{32}$, S.-P. über 300°, und **Kautschuk,** $(C_{10}H_{16})_x$.

Kautschuk, der erhärtete Milchsaft von (tropischen) Euphorbiaceen, Apocyneen etc., zumal von Siphonia (Ficus) elastica (Brasilien etc.). Er bildet in reinem Zustande eine weisse, amorphe Masse und ist durch Lösen in Chloroform und Ausfällen mit Alkohol rein darstellbar. Verhalten bei der Destillation: siehe Dipenten. Absorbirt an der Luft Sauerstoff. Durch Behandeln mit Schwefel wird er „vulcanisirt" (Hartgummi). Verwandt ist die **Guttapercha** (aus Isonandra Gutta, Indien); sie unterscheidet sich vom Kautschuk durch ihren Sauerstoffgehalt.

Terpenartige Kohlenwasserstoffe, aber von abweichender Zusammensetzung, sind **Iren,** $C_{13}H_{18}$, ein pflanzlicher, und das isomere **Ionen,** ein synthetisch erhaltener Riechstoff (B. **26**, 2707). Ihnen entsprechen complicirtere Ketone:

Iron, $C_{13}H_{20}O$, das riechende Princip der Iriswurzel, und

Ionon, das synthetisch erhaltene Isomere des vorigen. Beide besitzen Veilchenblüthenduft und stehen mit den Kohlenwasserstoffen Iren und Ionen in genetischem Zusammenhang (B. **26**, 2705).

XXXVII. Harze; Glucoside; Pflanzenstoffe (unbekannter Constitution).

A. Harze.

Manche organische Verbindungen, zumal die Terpene, zeigen die Fähigkeit, durch Oxydation an der Luft oder unter dem Einfluss chemischer Agentien zu „verharzen", d. h. in Substanzen überzugehen, welche mit in der Natur vorkommenden Harzen grosse Aehnlichkeit besitzen. Diese natürlichen Harze sind amorphe, meist glasglänzende, spröde Massen von muscheligem Bruch, welche in Wasser und Säuren unlöslich sind, sich hingegen in Alkohol, Aether und Terpentinöl lösen. Sie kommen in der Natur vielfach vor, theilweise in Terpenen oder ätherischen Oelen gelöst („Balsame"), von denen sie eventuell durch Destillation mit Wasserdampf befreit werden können.

In Alkalien lösen sich die Harze zu seifenartigen Verbindungen (Harzseifen), deren wässerige Lösung durch Säuren wieder gefällt wird; sie dürften daher meist aus (einem Gemenge von) complicirten Säuren („Harzsäuren") bestehen.

Aus dem Colophonium (dem Destillationsrückstande des Terpentins s. S. 531) ist eine einheitliche Säure isolirt worden, die

Abietinsäure, $C_{19}H_{28}O_2$, Blättchen, Sm.-P. 165°, in heissem Alkohol löslich. In gleicher Weise hat man aus z. B. dem Galipotharze (Pinus maritima) die ihr sehr ähnliche krystallisirende **Pimarsäure**, $C_{20}H_{30}O_2$ (Sm.-P. 148°), dargestellt.

Ihre Verwandtschaft mit den aromatischen Verbindungen documentiren die Harze durch ihren Uebergang in aromatische Kohlenwasserstoffe beim Destilliren mit Zinkstaub und durch die Bildung von Dioxy- und Trioxybenzolen beim Schmelzen mit Kali.

Zu den Harzen gehören ausser **Colophonium** (s. o.) u. a. noch der Gummilack oder **Schellack** (aus ostindischen Ficusarten), und der **Bernstein**, ein fossiles Harz, das ausser Harzsäuren und flüchtigem Oel Bernsteinsäure enthält.

Die Harze werden zu Lacken, Firnissen etc. verwendet.

B. Glucoside.

(Vergl. „die Glycoside", *O. Jacobsen*, Breslau, Trewendt.)

Als Glucoside bezeichnet man eine Reihe von Pflanzenstoffen, welche durch Alkalien oder Säuren (oder auch Enzyme) derart gespalten werden, dass als eines der Spaltungsproducte eine Glucose (meist Traubenzucker), als weiteres Spaltungsproduct ein Alkohol, Phenol oder Aldehyd gebildet wird. Sie sind also *ätherartige Abkömmlinge der* betreffenden *Zuckerarten.*

Dem entsprechend entstehen Glucoside synthetisch aus Kohlenhydraten und Alkoholen (ferner z. B. Phloroglucin) durch Salzsäure unter Wasserabspaltung, z. B. aus Glucose und Methylalkohol *Methylglucosid*, $C_6H_{11}O_6 . CH_3$, Sm.-P. 165°; B. **28**, 1145; s. a. B. **18**, 3481.

Amygdalin, $C_{20}H_{27}NO_{11}$ (S. 412), farblose Prismen, Sm.-P. 200°, in Wasser leicht löslich, findet sich in den bitteren Mandeln, den Kirschlorbeerblättern, den Kernen der Pfirsiche, Kirschen und anderer Amygdalaceen und zerfällt durch Verseifung oder unter dem Einfluss des in den bitteren Mandeln enthaltenen Enzyms Emulsin (S. 307) in Bittermandelöl, Dextrose und Blausäure.

Salicin, $C_{13}H_{18}O_7$, in Salix-arten enthalten, ist spaltbar in Saligenin (S. 433) und Glucose. **Helicin**, $C_{13}H_{16}O_7 + H_2O$, entsteht aus Salicin durch salpetrige Säure und ist in Salicylaldehyd und Glucose spaltbar, aus diesen auch synthetisch darstellbar.

Populin, *Benzoylsalicin*, $C_{20}H_{22}O_8 + 2H_2O$ (in Populusarten), kann künstlich aus Salicin und Benzoylchlorid dargestellt werden.

Arbutin, $C_{12}H_{16}O_7$, und **Methylarbutin**, $C_{13}H_{18}O_7$, enthalten in den Blättern der Bärentraube etc., zerfallen in Glucose und Hydrochinon resp. Methylhydrochinon. Ersteres wird medicinisch verwendet.

Hesperidin, $C_{22}H_{26}O_{12}$ (in unreifen Orangen etc.), lässt sich in Glucose, Hesperetinsäure [eine der Ferulasäure (S. 440) isomere Verbindung] und Phloroglucin spalten.

Iridin, $C_{24}H_{26}O_{13}$, in der Veilchenwurzel (Iris florentina), spaltbar in d-Glucose und Irigenin. B. **26**, 2038.

Phloridzin, $C_{21}H_{24}O_{10}$ (in der Wurzelrinde der Obstbäume; feine Prismen), ist spaltbar in Traubenzucker und **Phloretin**, $C_{15}H_{14}O_5$ (Const.: B. **28**, 1393); letzteres weiter in Phloretinsäure, $C_9H_{10}O_3$, und Phloroglucin. Bewirken beide bei Thieren Glucosurie.

Aesculin, $C_{15}H_{16}O_9$ (in der Rosskastanienrinde; Prismen), wird durch Säuren in Traubenzucker und Aesculetin (S. 440) zerlegt.

Saponin, $C_{32}H_{52}O_{17}$ aus der Seifenwurzel.

Digitonin, $C_{27}H_{46}O_{14}$, **Digitalin**, $C_{29}H_{46}O_{12}$, und **Digitaleïn**, rei Glucoside, sind neben Digitoxin, dem in pharmakologischer Hincht wichtigsten Bestandtheil, im käuflichen Digitalin enthalten gl. B. **24**, 339; **25**, R. 680; **26**, R. 686). — Der gelbe Farbstoff

Quercitrin, $C_{21}H_{22}O_{12} + 2H_2O$ (aus Quercus tinctoria, Kastanienüthen etc.), gelbe Nadeln, zerfällt durch Säuren in Rhamnose und

Quercetin, $C_{15}H_{10}O_7 + 2H_2O$, ein gelbes Pulver (Const. B. **28**, . 293).

Coniferin, $C_{16}H_{22}O_8 + 2H_2O$ (im Cambialsaft der Coniferen), t spaltbar in Glucose und Coniferylalkohol (S. 415) und dient zur arstellung von Vanillin, welches durch Oxydation aus ihm entsteht.

Myronsäure, $C_{10}H_{19}O_{10}NS_2$, ist als Kalisalz, $C_{10}H_{18}KO_{10}NS_2$, n schwarzen Senfsamen enthalten (glänzende Nadeln) und wird durch arytwasser oder das Enzym Myrosin, welches gleichzeitig in den amen vorhanden ist, in Traubenzucker, saures Kaliumsulfat und llylsenföl (S. 273) zerlegt.

Ruberythrinsäure, s. S. 481.

C. Pflanzenstoffe unbekannter Constitution.

Aloin, $C_{17}H_{18}O_7$ (in der Aloëpflanze); feine Nadeln; von stark urgirender Wirkung. Ist ein Anthracenderivat.

Cantharidin, $C_{10}H_{12}O_4$ (in den spanischen Fliegen). Sublimirare Blättchen; zieht auf der Haut Blasen.

Pikrotoxin, $C_{30}H_{34}O_{13}$ (in den Kokkelskörnern).

Santonin, $C_{15}H_{18}O_3$ (in den Wurmsamen), leitet sich vom Naphlin ab (B. **16**, 2686; **27**, 530).

Natürliche Farbstoffe unbekannter Constitution sind:

Brasilin, $C_{16}H_{14}O_5$, der rothe Farbstoff des Brasilien- und ernambukholzes, in freier Form farblose glänzende Nadeln, scheint n Resorcinderivat zu sein (B. **27**, 524).

Curcumin, $C_{14}H_{14}O_4$ (?), der gelbe Farbstoff der Curcumawurzel, elcher durch Alkalien braunroth gefärbt wird (Curcumapapier).

Hämatoxylin, $C_{16}H_{14}O_6$, der Farbstoff des Blauholzes (Camecheholzes). Gelbliche Prismen, in Alkalien violettblau löslich.

Carminsäure, $C_{17}H_{18}O_{10}$, der färbende Bestandtheil der Cochelle (Coccus Cacti), rothe amorphe Masse, wird durch Säuren in nen Zucker und **Carminroth**, $C_{11}H_{12}O_7$ (purpurrothe Masse mit ünem Reflex), gespalten und ist ein Derivat der Phtalsäure (B. **18**, 3180; . **27**, 2979).

Harmin, $C_{13}H_{12}N_2O$, und **Harmalin**, $C_{13}H_{14}N_2O$, die Farboffe von Peganum Harmala (B. **18**, 400).

Chlorophyll, Blattgrün, ist der eisenhaltige (?) grüne Farbstoff der lanzen, bildet mit Stärke, Wachs etc. die Chlorophyllkörner der Zellen. ine chemische Natur ist noch nicht genauer bekannt.

Lackmus ist ein blauer, aus Roccella tinctoria und anderen echten gewinnbarer, mit dem Orceïn (S. 403) verwandter Farbstoff, r durch Säuren roth, durch Alkalien blau gefärbt wird (Indicator).

XXXVIII. Eiweissarten; Thierchemie.

Eine ausführlichere Besprechung der für die Thierchemie und die physiologische Chemie wichtigen, im Thierkörper sich findenden, seither nicht erwähnten Substanzen ist hier nicht beabsichtigt, da dieselben zum grossen Theil in chemischer weniger gut als wie in physiologischer Beziehung bekannt sind.

Erwähnt seien: die Eisweisskörper, die Albuminoide, beide auch als Proteïne bezeichnet, und verschiedene Körper des intermediären Stoffwechsels.

A. Eiweisskörper (Albumine).

(Vgl. *Drechsel*, Art. „Eiweiss" in *Ladenburg's* Neuem Handwörterbuch.)

Die Eiweisskörper bilden den wesentlichsten Bestandtheil des Organismus. Sie finden sich im Protoplasma und in allen Ernährungsflüssigkeiten des Körpers. In Lösung sind sie optisch (—) activ und diffundiren nicht durch Pergamentpapier (Colloide); sie werden meist gefällt durch Erhitzen, durch starke Mineralsäuren, durch viele Metallsalze (Kupfersulfat, Bleiessig, Quecksilberchlorid), Alkohol, Gerbsäure, Essigsäure und wenig Ferrocyankalium, u. s. f. Durch Kochen mit Salpetersäure werden die Eiweisskörper gelb gefärbt (Xanthoproteïnreaction); mit einer salpetrigsäurehaltigen Lösung von Mercurinitrat (*Millon's* Reagens) gekocht, tritt eine rothe, mit Natronlauge und sehr wenig Kupfersulfat violette Färbung ein.

Die Eiweissarten verbinden sich sowohl mit Säuren wie mit Alkalien (Acid- und Alkalialbuminate, s. u.).

Sie sind schwer in reiner Form zu erhalten; indess sind manche rein dargestellt worden. Sie krystallisiren nicht, mit Ausnahme des Eiweisses, welches in Hanf-, Ricinus- und Kürbissamen vorkommt (B. 15, 953) und des neuerdings krystallinisch erhaltenen Eieralbumins (B. 24, R. 469; 25, R. 173).

Die verschiedenen Eiweissarten weichen in ihrer procentischen **Zusammensetzung** nur wenig von einander ab; sie enthalten:

C 52,7 bis 54,5 Proc., H 6,9 bis 7,3 Proc., N 15,4 bis 16,5 Proc., O 20,9 bis 23,5 Proc., S 0,8 bis 2,0 Proc.

Eine Formel ist aus diesen Zahlen zur Zeit nicht aufstellbar.

Bemerkenswerth ist der *Schwefelgehalt* des Eiweisses, dessen Bindungsform unbekannt ist; er wird schon beim Erwärmen mit verdünnten Alkalien theilweise eliminirt, so dass beim Kochen von Eiweiss mit alkalischer Bleioxydlösung Schwefelblei abgeschieden wird (Schwefelprobe im Eiweiss).

Die Eiweisspräparate zeigen meist einen oft sehr beträchtlichen Aschengehalt (anorganische Salze). Es ist noch unentschieden, inwieweit derselbe einen integrirenden Bestandtheil dieser Substanzen ausmacht; jedenfalls besitzt z. B. „aschefreies Eieralbumin" wesentlich andere Eigenschaften als das gewöhnliche (B. **25**, 204).

Andeutungen über die **Constitution** der Eiweissarten giebt ihr Verhalten bei der Spaltung durch Säuren (zumal bei gleichzeitiger Anwesenheit von Zinnchlorür) oder durch Barytwasser. Hierbei entstehen ausser Ammoniak und Kohlensäure hauptsächlich Aminosäuren, und zwar sowohl der Fettreihe [Glycocoll, Leucin, Asparaginsäure, Glutaminsäure, „Leuceïn", $(C_4H_7NO_2)_x$] (B. **19**, Ref. 30), „Lysin", $C_6H_{14}N_2O_2$ (wahrscheinlich Diaminocapronsäure, B. **28**, 3189), wie aromatische Aminosäuren (Phenylaminopropionsäure und Tyrosin).

Erwähnenswerth ist die Hypothese, dass das Eiweiss im Wesentlichen ein Condensationsproduct des Asparaginsäurealdehyds, $C_4H_7NO_2$ (des Leuceïns, s. o.), sei (*Löw*).

Durch Fäulniss entstehen aus Eiweiss ausser Aminosäuren, aromatischen Säuren und Fettsäuren (z. B. Buttersäure) Indol, Skatol und Kresol; ferner die alkaloid-artigen Ptomaïne, unter welchen theilweise giftig wirkende „Leichenalkaloide" oder Toxine, z. B. Neurin und Pentamethylendiamin (= „Cadaverin", B. **19**, 2585) nachgewiesen worden sind (s. S. 205). Zusammenstellung der Ptomaïne: *Brieger*, Archiv f. patholog. Anatomie **115**, 483.

Durch den Magensaft (Pepsin) und das Pankreasenzym (Trypsin) erleiden die Eiweissstoffe bei 30 bis 40° Veränderung, und zwar werden sie durch Pepsin zunächst in **Anti-** und **Hemialbumosen**, und diese beiden dann in **Pepton** (s. u.) übergeführt, während durch Trypsin von den beiden gleichfalls zuerst entstehenden Albumosen die Antialbumose in Pepton übergeht, die Hemialbumose hingegen weitere Spaltung in Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure und Glutaminsäure (s. u.) zu erleiden befähigt ist. (Genaueres s. *Kühne*, B. **17**, Ref. 79.) Die **Peptone** sind in Wasser leicht löslich, diffundiren rasch durch vegetabilisches Pergament und werden beim Er-

hitzen nicht coagulirt, auch durch die meisten Reagentien, die Eiweiss niederschlagen, z. B. Ammoniumsulfat, nicht mehr gefällt.

Die Albumosen werden durch Ammoniumsulfat noch gefällt.

Mit dem Uebergang von Albumin zu den Albumosen und von diesen zu den Peptonen nimmt das Säurebindungsvermögen (der Salzsäuregehalt) der resultirenden Salze zu, während das Moleculargewicht entsprechend sinkt und bis auf etwa 200 bis 250° heruntergeht (*Paal*, B. 27, 1827).

Durch Einwirkung von löslichen Eisensalzen auf Hühnereiweiss wie auf Pepton entstehen **Eisenalbuminat** resp. **Eisenpeptonat**, welche als *liquor ferri albuminati* bezw. *peptonati* Eisenpräparate für innerlichen Gebrauch vorstellen.

Eintheilung der eigentlichen Eiweisskörper:

I. *Coagulable Albumine.*

A. In Wasser löslich, durch Chlornatrium nicht fällbar; coaguliren bei 70 bis 75°: Albumine. Hierhin gehören: **Eiereiweiss** (im Weissen der Vogeleier); **Serumalbumin** (Hauptbestandtheil aller Ernährungsflüssigkeiten, des Blutes, Chylus etc.); **Phytoalbumin** (in Pflanzen).

B. In Wasser unlöslich, löslich in verdünnter Kochsalzlösung, durch Ueberschuss von Kochsalz fällbar; coaguliren beim Erhitzen (Fibrinogen bei 56°, die anderen bei 70 bis 75°): Globuline, nämlich: **Globulin** (in der Krystalllinse des Auges), **Fibrinogen** oder *Metaglobulin*, im Blut, Chylus etc.; **Paraglobulin**, im Blut; **Phytoglobuline** (in Pflanzen). Mit letzterem verwandt, aber durch Kochsalz nicht aussalzbar, ist das **Vitellin** (im Eidotter etc.).

II. *Geronnene Albumine* etc. Unlöslich in Wasser.

A. Geronnene Albumine: **Fibrin** (wesentlicher Bestandtheil des Blutgerinnsels, sofort beim Austritt aus dem Organismus sich ausscheidend); **Myosin** (aus dem Plasma lebender Muskeln sich ausscheidend); **Phytomyosin** (geronnene Eiweisssubstanz des Klebers). Die beiden letzteren lösen sich in zehnprocentiger Kochsalzlösung und gerinnen in dieser Lösung bei 56 bis 57°.

B. Coagulat. Hierhin gehört **Syntonin**, *Acidalbumin*, unlöslich in Kochsalzlösung, leicht löslich in verdünnten Säuren und Alkalien, durch Neutralisation fällbar, nicht durch Hitze.

C. **Alkalialbuminat.** In Alkali löslich, durch Säuren daraus fällbar, in Wasser und Salzen unlöslich.

Vielleicht gehört hierhin das **Legumin** der Pflanzen.

III. *Zusammengesetzte Albumine* (*Nucleoalbumine*).

A. **Caseïne.** Kommen ausschliesslich in der Milch vor. Unlöslich in Wasser und Kochsalzlösung, leicht löslich in verdünnter Salzsäure oder Kaliumcarbonatlösung, durch Kochen nicht fällbar. Es ist in der Milch durch Alkali gelöst, wird durch Säure ausgeschieden und

gerinnt durch Zusatz von Lab (Kälbermagen) als (schwerer löslicher) Käse. Hinterlässt bei der Verdauung Nucleïn.

Spaltung von Caseïn mit Salzsäure führt u. a. zu Lysin (S. 539).

B. **Nucleo-Albumine** (siehe unten „Nucleïne").

C. **Hämoglobine.** Das Hämoglobin ist der Farbstoff der rothen Blutkörperchen. Liefert durch Spaltung Eiweiss und Hämatin (s. u.). Vereinigt sich sehr leicht mit Sauerstoff (in der Lunge z. B.) zu **Oxyhämoglobin,** welches im Organismus, wie im Vacuum oder durch Reductionsmittel seinen Sauerstoff wieder abgiebt. Mit Kohlenoxyd bildet das Hämoglobin eine Verbindung, **Kohlenoxydhämoglobin.** Alle drei Verbindungen besitzen charakteristische Absorptionsspectra; sie können in der Kälte krystallisirt erhalten werden. — **Hämin,** ($C_{32}H_{30}N_4FeO_3$, HCl?), entsteht durch Einwirkung von Eisessig und etwas Kochsalz auf Oxyhämoglobin in charakteristischen, mikroskopischen, rothbraunen Krystallen (empfindlicher Nachweis von Blut). Mit Alkali bildet es **Hämatin,** ($C_{32}H_{32}N_4FeO_4$?), ein dunkles, 8 Proc. Eisen enthaltendes Product, welches auch durch spontane Zersetzung von Hämoglobin entsteht.

Nucleïne. Die Nucleïne sind ein wichtiger Bestandtheil der Zellkerne, z. B. der Eiterzellen, der kernhaltigen Blutkörperchen, der Hefezellen etc. Weisse Massen, unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren, leicht löslich in Alkalien. Enthalten Phosphorsäure in esterartiger Bindung. Einige, als Nucleo-Albumine bezeichnet, zerfallen beim Kochen mit Wasser oder verdünnten Säuren unter Bildung von Eiweiss, Phosphorsäure und einer „*Nucleïnbase*", wie Adenin, Hypoxanthin, Guanin und Xanthin (s. B. 26, 2753). Einige Nucleïnarten sind schwefelfrei, andere (die Nucleo-Albumine) enthalten Schwefel; letztere geben bei der Spaltung Tyrosin.

Dem Nucleïn ähnlich ist das Product der Coagulation von Hühnereiweiss durch Metaphosphorsäure.

B. Albuminoide.

Die Albuminoide sind als die nächsten Abkömmlinge der Albumine zu betrachten und stehen zu denselben in naher Beziehung. Sie sind meist organisirt und wichtige Gewebsbestandtheile. Sie werden zum Theil durch Kochen mit Wasser in Leim übergeführt (leimgebende Substanzen). Durch trockene Destillation liefern sie das Thieröl (S. 494). Hierhin gehören:

1. **Glutin, Knochenleim** (in reiner Form Gelatine), welcher durch die bekannte Fähigkeit, beim Erkalten seiner Lösung Gallerte zu bilden, charakterisirt ist, bildet sich beim

Kochen des sog. Knochenknorpels (Osseïn), Bindegewebes, Hirschhorns, der Kalbsfüsse etc. (der sog. *Collagene*) mit Wasser.

Glutin wird, entgegen den Eiweissen, aus wässeriger Lösung durch Salpetersäure oder Ferrocyankalium nicht gefällt. Gerbsäure fällt Leimlösung und vereinigt sich mit den leimgebenden Substanzen des Organismus zu wasserunlöslichen Verbindungen (Gerben der Haut; Leder). Ueber Glutinpeptonsalze s. B. **25**, 1202.

Bei der Spaltung des Knochenleims durch Kochen mit Säuren entstehen Glycocoll und Leucin, aber kein Tyrosin.

2. **Mucin, Schleimstoff,** in den schleimigen Secreten etc., ist schwefelfrei.

3. **Keratin, Hornstoff,** bildet die Epidermis, Nägel, Haare etc. Enthält Schwefel. Wird vom Magensaft nicht angegriffen.

4. **Elastin** bildet die elastischen Bänder des Organismus. Schwefelfrei. Giebt mit Schwefelsäure Leucin.

5. Auch die S. 307 erwähnten *Enzyme* (*un*geformten *Fermente*): Diastase, Ptyalin, Pepsin, Trypsin u. a. gehören hierhin.

6. Das **Chitin,** der Hauptbestandtheil der Körperdecken der Gliederthiere, z. B. der Krebsschalen, unterscheidet sich von Keratin durch seine Unlöslichkeit in Alkalien, und liefert beim Kochen mit Säuren ein Glucosamin, das Ammoniakderivat eines Kohlenhydrats (S. 299; B. **17**, 241; **27**, 120).

C. Körper des intermediären Stoffwechsels.

1. *Gallensäuren.* In der Galle finden sich die Natriumsalze der **Glycocholsäure,** $C_{26}H_{43}NO_6$, und der **Taurocholsäure,** $C_{26}H_{45}NSO_7$. Beide zerfallen durch Alkalien unter Bildung von **Cholsäure,** $C_{24}H_{40}O_5$, $= C_{21}H_{32}(OH)(CO_2H)(CH_2.OH)_2$, einerseits, und von Glycocoll resp. Taurin andererseits.

2. Die Galle enthält verschiedene Farbstoffe: **Bilirubin, Biliverdin, Bilifuscin** etc. Sie stehen anscheinend in einfacher Beziehung zum Blutfarbstoff (Formel des Bilirubins: $C_{32}H_{36}N_4O_6$; siehe B. **17**, 2267).

3. **Cholesterine,** $C_{26}H_{43}.OH$ ($C_{27}H_{44}O$?), in zahlreichen Arten bekannt, bilden perlmutterglänzende, fettige Blättchen und sieden unzersetzt. Sie sind enthalten im Blut, in der Galle und der Nervensubstanz; auch in vegetabilischen Fetten. Einwerthige Alkohole.

4. **Lanolin,** *Wollfett,* besteht aus Fettsäureestern des Cholesterins. Es ist ein wichtiges Salbenfett und von anderen Fetten dadurch verschieden, dass es von der Haut aufgenommen wird und Wasser zu binden vermag.

5. **Cerebrin,** $C_{17}H_{33}NO_3$, ist ein wesentlicher Bestandtheil des Nervenmarks.

6. **Lecithin,** $C_{42}H_{84}NO_9P$, ist ein charakteristischer Bestandtheil der Nervensubstanz, des Gehirns, des Eidotters etc. Krystallisirbare, wachsähnliche Masse, in Wasser zu einer opalisirenden Flüssigkeit aufquellend, in Alkohol und Aether löslich. Zerfällt durch Verseifung in Cholin, Glycerinphosphorsäure, Oelsäure und Palmitinsäure und ist daher als Glycerin aufzufassen, in welches an Stelle von je einem Wasserstoffatom ein Palmitinsäure-, ein Oelsäure- und ein Phosphorsäurerest eingetreten sind, welch letzterer seinerseits noch mit Cholin in esterartige Verbindung getreten ist.

Nachträge und Verbesserungen.

S. 27, Zeile 13 v. u. hinter „Kohlenstoffzahl" ist einzufügen: „durch Substitution".

„ 91, „ 4 v. o. hinter „Baryumoxyd" einfügen: „oder Aluminiumamalgam".

„ 145, „ 6 v. o. lies: „dehydrogenatum" statt „dehydrogenatus".

„ 209, in der Mitte zufügen: Glycerinphosphorsaure Salze (Ca-, Fe-salz) sollen auf den allgemeinen Stoffwechsel günstig einwirken.

„ 212, Zeile 18 v. o. streiche: „desgl. folgende".

„ 253. Ueber einen experimentellen Beweis der Configuration der d-Weinsäure s. *E. Fischer*, B. **29**, 1377.

„ 270, unten: Einen anologen Ring kann man im Trimethyl-trimethylenamin annehmen.

„ 273, Zeile 15 v. u. statt: „Cyansäureäthern" lies: „Isocyansäureäthern".

„ 320, „ 16 v. o. statt 320, 334 ff. lies: 321, 335 ff.

„ 366, „ 2 v. u. statt: „Chlorkalklösung" lies: „überschüssige Chlorkalklösung".

„ 401, Zwischen Zeile 9 und 10 v. o. einschalten: „**Dinitro-o-kresolkalium**, *Antinonnin*, soll als Desinfectionsmittel und gegen die Nonnenraupen nützlich sein".

„ 401, Zu Carvacrol. Die *Constitution* folgt aus seiner Bildung aus Cymolsulfosäure durch Schmelzen mit Alkali und aus seinem Uebergang durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd in o-Kresol und Propylen.

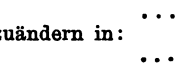
„ 430, Zeile 20 v. o. statt „die Parakohlenstoffatome" lies „zwei Parakohlenstoffatome".

„ 438, „ 11 v. u. statt „gegen Hautkrankheiten" ist zu setzen: „wie ein **Wismuthoxygallat**, *Airol*, bei Wunden und Hautkrankheiten".

„ 480, „ 11 v. o. zufügen: (Anthracensulfosäuren entstehen auch durch Sulfirung von Anthracen mit mässig verdünnter Schwefelsäure).

„ 499, „ 3 v. o zufügen: „A. **288**, 253".

„ 503, „ 20 v. o. zu setzen: Das homologe **Dimethylpiperazin** (weins. Salz = *Lycetol*) wirkt analog.

„ 505, „ 14 bis 15 v. u.: In der Formel ist der rechte Theil, umzuändern in:  .

„ 507, „ 9 v. o. zufügen: „ferner M. f. Ch. XII, 304".

„ 530, „ 12 v. o. zufügen: „Es sind vier Spiegelbildisomere vorauszusehen (A. **289**, 363). Menthon lässt sich glatt in das Benzolderivat Thymol überführen (B. **29**, 420).

REGISTER.

Im Namen von Substanzen mit mehreren Alkylsubstituenten ist, entsprechend der internationalen Nomenclatur, stets das complicirtere Radical vorangestellt, z. B. Aethyldimethylmethan, Phenyläthylketon.

A.

a = Ana-Stellung 507.
a = asymmetrisch 329.
ac = alicyclisch 471.
ar = aromatisch 471.
Abietinsäure 535.
Acenaphten 476.
Acetale 141, 146.
Acet-aldehyd 145.
— -amid 191.
— -amidin 194.
— -anilid 361, 371.
— -bromamid 191.
Acetenylbenzol 351.
Acet-essig-aldehyd 231.
— — -ester 236.
— — -esterkupfersalz 237.
— — -estersynthesen 160, 421.
— — -säure 236.
— — —, Alkylderivate 237.
— — -säureanilid 505.
— -imidchlorid 192.
— -imido-thio-hydrat 193.
— — — -methyl 193.
Acetine 206, 209.
Aceto-buttersäure 338.
— — -äthylester 338.
Aceto-butylalkohol 229.
— -isopropylalkohol 229.
Acetol = Acetonalkohol 229.
Aceton 152, 337.
Acetonalkohol 229.
— -amine 151.
— -chlorid 148.
— -cyanhydrin 201.
— -dicarbonsäure 256, 258, 496.
— -di-esssigsäure 256.
— -glycol 153.
Acetonitril 118.
Aceton-natrium 152.
— -phenylhydrazon 152, 449.
— -säure 224.
Acetonylaceton 230, 312.
— — -dioxim 314.
Acetophenon 414.
Aceto-phenon-aceton 414.
— — -bromid 414.
— -propionsäure 232.
— -propylalkohol 229.
— -thiamid 190.
Acetoxim 152, 154.
Acet-phenetidin 400.
— -toluid 372.
Acetursäure 221.
Acetyl 163.
— -aceton 235.
— -äpfelsäure 249.
Acetyl-amidobenzoësäure 507.
— -bernsteinsäureester 238.
— -bromid 186.
— -carbinol 229.
— -chlorid 186.
— -citronensäure 259.
— -cyanid 186.
— -diphenylamin 363.
— -diphenylhydrazin 387.
Acetylen 64, 336.
— -dicarbonsäure 247.
— -kupfer 65.
— -tetracarbonsäure-ester = symmetr. Aethantetracarbonsäureester 467.
Acetyl-glycocoll 221.
— -harnstoff 282.
— -hyperoxyd 187.
— -indol 488.
— -jodid 186.
— -malonsäureester 238.
— -naphtole 473.
— -phenol 397.
— -thioharnstoff 286.
— -toluidin 361, 372.
— -weinsäure 254.
Achroodextrin 308.
Acidalbumin 540.

Aconitsäure 258.
Acridin 505, 510.
Acridin-carbonsäure 510.
— -gelb 510.
— -säure 506.
Acridon 510.
Acroleïn 147.
— -ammoniak 147, 495.
— -anilin 504.
— -dibromid 147.
Acrosazon 303.
α-Acrose 296, 303.
Acroson 302.
Acrylsäure 175.
Acyle 163.
Adenin 293, 541.
Adipinsäure 239, 310, 471.
Adonit 211.
Aepfelsäure 249.
Aequimoleculare Lösungen 10.
Aesculetin 440, 536.
Aesculin 440, 536.
Aethal 95.
Aethan 47.
— -äthylester 184.
Aethanal 144.
— -säure 231.
Aethan-amid 191.
— -amidin 194.
— -dial 229.
— -diamin 203.
— -dicarbonsäure = Bernsteinsäure 245.
— -diol 199.
— -disäure 242.
— -dithio-äthan 106.
— -dithiol 202.
— -nitril 118.
Aethanol 89.
Aethanolal 228.
Aethanol-amin 146, 204.
— -säure 216.
Aethan-oxim 147.
— -oxy-äthan 100.
— -phenylhydrazon 143.
— -säure 165.
— — -anhydrid 187.
— -sulfon-äthan 106.
— -sulfosäure 115.
— -sulfoxy-äthan 106.
— -tetracarbonsäure 259, 467.
Aethan-thial 143.
— -thiol 103, 105.
— -thiolsäure 188, 219.
— thionamid 192.
— -tricarbonsäure 257.
Aethanoyl 163.
— -chlorid 186.
Aethen 29, 59.
Aethenol 96.
Aethenthioäthen 106.
Aethenyl-äthylendiamin 318.
— -diphenylamidin 194.
Aether 100.
—, alkoholische 98; Säureester 183.
—, geschwefelte 103.
Aetherische Oele 521.
Aethidenchlorid 76.
Aethin 64.
Aethionsäure 205.
Aethylacet-amid 190.
— -imidchlorid 192.
— -essigester 237.
Aethyl-äther 100.
— -alkohol 89.
— -amin 127.
— -anilin 356.
— -benzoësäure 423.
— -benzol 335, 339, 345.
— -bromid 73.
— -campher 534.
— -carbamidsäureäthylester 279.
— -carbinol 92.
— -cetyläther 101.
— -chlorid 72.
— -cyanamid 274.
— -cyanid 118.
— -dimethyl-benzol 339.
— — -methan 50.
— -disulfid 106.
— -dithiocarbamidsäure 284.
Aethylen 59.
— -bernsteinsäure 245.
— -bromid 75.
— -chlorid 69, 75.
— -cyanhydrin 201.
— -cyanid 201.
— -diamin 203.
Aethylen-disulfosäure 205.
— -glycol 199.
— -hydramine 203.
— -jodid 75.
— -milchsäure 224.
— -monothiohydrat 202.
— -oxyd 201.
Aethyl-fluorid 73.
— -glycolsäure 219.
— -harnstoff 281.
— -hydrazin 128.
— -hydroxamsäure 195.
— -hydroxylamin 128.
Aethyliden-aceton 229.
— -bernsteinsäure 246.
— -bromid 67.
— -chlorid 76.
— -cyanhydrin 142, 201.
— -diphenyldiamin 361.
— -glycol 140, 199.
— -milchsäure 221, 222.
Aethyl-indoxyl 488.
— -isocyanid 119.
— -jodid 73.
— -kohlensäure 277.
— -mercaptan 105.
— -methyl-acetessigester 237.
— — -amin 127.
— — -benzoësäuren 425.
— — -benzole 339.
— — -carbinol 93.
— -methylbenzoësäure 426.
— -methyl-essigsäure 170.
— — -keton 153, 337.
— — -pyridin 499.
— — -sulfid 104.
— -milchsäure 223.
— -nitrat 109.
— -nitrit 109.
— -nitrolsäure 112.
Aethyloltrimethylammoniumhydroxyd 204.
Aethyl-oxalsäure 243.
— -oxalylchlorid 243.
— -phenole 401.
— -phosphin 130.

Aethyl-pyridine 499.
— -salicylsäure = Anissäure 434.
— -schwefelsäure 113.
— -schweflige Säure 114.
— -senföl 273.
— -stickstoffchlorid 127.
— -sulfhydrat 105.
— -sulfid 106.
— -sulfinsäure 115.
— -sulfochlorid 115.
— -sulfosäure 115.
— — -äthylester 115.
— -sulfoxyd 106.
— -thiocarbamidsäure 283.
— -toluol 339.
— -wasserstoff 48.
— -xylole 346.
Affinitäten, freie 17, 58.
Airol s. Nachträge.
Alanin 224.
Albumine 538.
Albuminoide 541.
Aldehyd 144.
— -alkohole 213, 228, 294.
— -amine 141.
— -ammoniak 141, 146.
Aldehyde, arom. 412.
— der Fettreihe 137.
Aldehydin 499.
— -basen 365.
Aldehydo-benzoësäure 437.
Aldehydsäuren 213, 231, 337.
— -zucker 304.
Aldin 503.
Aldol 229.
— -condensation 143.
Aldosen 300.
Aldoxime der Fettreihe 147.
Aliphatische Reihe 156, 309.
Alizarin 479, 481.
— -blau 481.
— -bordeaux 482.
— -cyanin 482.
— -gelb C 452.
— -orange 481.
Alizarin-schwarz 475.
Alkali-albuminat 540.
— -blau 461.
Alkaloïde 493, 516.
Alkarsin 134.
Alkine 203.
Alkohole, arom. 410.
— der Fettreihe 79.
—, geschwefelte 103.
Alkoholsäuren, arom. 435.
— der Fettreihe 213, 214.
Alkyl 30.
— -anthrahydrür 479.
— -arsendichlorid 134.
Alkylene 30.
Alkyleurhodine 513.
Alkyl-hydroxylamine 127.
— -malonsäuren 244.
— -sulfhydrate 103.
— -sulfide 103.
— -thioharnstoffe 286.
Allantoïn 292.
Allantursäure 288.
Allen 65.
Allo-isomerie 22.
Allophansäure 283.
— -ester 282.
Alloxan 291, 318.
— -säure 291.
Alloxantin 291.
Allozimmtsäure 431.
Allyl-äther 101.
— -aldehyd 146.
— -alkohol 96.
— -bromid 79.
— -chlorid 79.
— -cyanid 118.
Allylen 65, 336.
Allyl-jodid 79.
— -pyridine 499, 512.
— -senföl 273.
— -sulfid 107.
— -sulfocyanat 273.
Aloïn 537.
Alphyl-gruppen 322.
Aluminium-chloridwirk. 340.
— -methyl 137.
Amalinsäure 291.
Ameisensäure 163.
—, Salze 165.
— -äthylester 184.
Amidchloride 182, 192.
Amide 188.
Amidine 182, 194.
Amidirung 358.
Amido- s. a. Amino-.
Amido-aceton 153.
— -äther 192.
— -äthylbenzol 373.
— -anisole 400.
— -azo-benzol 384.
Amido-azo-benzol-disulfosäure 384.
— — — -monosulfosäure 385.
— — -naphtalin 472.
— — -phenylen 365.
Amido-azo-toluol 385.
— — -verbindungen 378, 382.
— -benzaldehyd 413.
— -benzoësäure 324, 372, 428.
— -benzol 356, 366.
— — -sulfosäuren 389.
— -benzoylameisensäure 437.
— -campher 533.
— -capronsäure 225.
— -chinoline 508.
— -chlorstyrol 488.
— -derivate, arom. 356.
— diäther 192.
— -dimethylanilin 357, 373.
— -dimethylanilinthiosulfosäure 516.
— -diphenyl 446.
— -diphenylamin 357.
— -ditolylamin 382.
— -durol 373.
— -essigsäure 219.
— -guanidin 152, 286.
— -hexahydrobenzol 367.
— -hydrozimmtsäure 431.
— -isobutylbenzol 359, 373.
Amidol 400.
Amido-mesitylen 373.
— -methyleurhodin 415, 514.
— -naphtalin 468, 471.
— -naphtole 473.

Amido-naphtolsulfosäure 474.
— -naphtotolazin 513.
— -phenole 399.
— -phenyl-essigsäure 429.
— — -glyoxylsäure 430.
— — -indulin 515.
— — -methylchinolin 509.
— -propionsäure siehe Alanin 223.
— -propylbenzol 373.
— -pseudocumol 373.
— -pyridine 499.
— -säuren 219.
— -thiazol 318.
— -thiophen 316.
— -thiophenole 399.
— -trimethylbenzole 373.
— -triphenylmethan 456.
Amidoxime 195.
Amidoxylsäuren 221.
Amido-xylole 373.
— -zimmt-aldehyd 504.
— — -säure 432.
Amimide 194.
Amine, arom. 357.
— der Fettreihe 120.
Amino-acetaldehyd 228.
— -aceton 153, 229.
— -aethanal 228.
— -äthan-säure 219.
— — -sulfosäure 205.
— -benzol 356.
— -bernsteinsäure = Asparagins. 250.
— -capronsäure 224.
— -propionsäure siehe Alanin 223.
— -säuren 219.
— -thiomilchsäure 236.
— -valeraldehyd 229.
— -valeriansäure 224, 496.
Aminsäuren 219.
Ammelid 275.
Ammelin 275.
Amygdalin 264, 412, 536.
Amyl-alkohole 94.
Amyl-benzol 339.
— -bromid 74.
— -chlorid 74.
Amylen 60.
— -glycole 200.
— -hydrat 95.
Amylnitrit 110.
Amylodextrin 308.
Amyloid 307.
Amylum 307.
Analgen 508.
Ana-Stellung 507.
Analyse, qualitative 2.
—, quantitative 4.
Angelicasäure 176.
Anhydride der Fettsäuren 186.
Anhydridzucker 304.
Anhydro-basen, arom. 365.
— -ecgonin 518.
— -formaldehydanilin 367, 451.
Anilide 361, 371.
Anilido-chinone 409.
Anilin 366.
— -blau 461.
— -gelb 384.
— -kalium 360, 363.
Anilinoaposafranin 515.
Anilin-roth s. Fuchsin 458.
— -schwarz 516.
— -violett s. Methyl-violett 460.
Anis-aldehyd 415.
— -alkohol 415.
Anisidine 400.
Anisidinsulfosäure 395.
Anisol 396.
Anissäure 434.
Anthracen 348, 476.
— -blau 482.
— -braun 481.
— -carbonsäuren 479, 482.
— -hydrür 478.
— -sulfosäuren 478, 479.
Anthra-chinolin 509.
— -chinon 476, 479, 480.
— — -sulfosäuren 479, 480.
Anthra-chryson 479.
— -flavinsäure 479.
— -gallol 481.
— -hydrochinon 479.
Anthramin 479, 480, 509.
Anthranil 429.
— -säure 429.
Anthranol 479.
Anthra-purpurin 479, 481.
— -robin 481.
— -rufin 479.
Anthrol 479.
Anthron 479.
Anti-albumosen 539.
— -aldoxime 154.
— -febrin 371.
— -nonnin s. Nachträge.
— -Reihe 25.
Antimonpentamethyl 135.
Antipyrin 317, 386.
Apo-chinin 520.
— -safranin 515.
— -safranon 515.
Arabin 308.
Arabinose 295.
— -carbonsäure 228.
Arabit 211.
Arabonsäure 227.
Arachinsäure 172.
Arbutin 536.
Aromatische Kohlenwasserstoffe 338.
Arsen-triäthyl 134.
— -trimethyl 134.
— -verbindungen 131.
Aseptol 400.
Asparagin 250.
— -säure 250, 539.
— — -aldehyd 539.
Asphalt 54.
Asymmetrische Kohlenstoffatome 22, 40.
— Benzolderivate 329.
Atomzahlen, Gesetze der paaren 29.
Atrolactinsäure 436.
Atropasäure 432.
Atropin 518.
Auramin 451.
Aurin 455, 461.
Avogadro-Ampère's Gesetz 9.

Azide 192.
Azimidobenzol 365, 379.
Azine 503, 511.
Azo-benzol 356, 382.
— -carmin 514.
— -dicarbonamid 287.
— -dicarbons.-ester 286.
— -farbstoffe 366, 372, 383.
— — der Naphtalinreihe 474.
Azole 316.
Azo-naphtalin 472.
Azoniumgruppe 514.
Azo-phenyläthyl 382.
— -phenin 410, 515.
Azo-phenylen 512.
— -toluole 382.
— -verbindungen 380, 382.
Azoxazol 318.
Azoxy-benzol 381.
— -verbindungen 381.

B.

Balsame 535.
Barbitursäure 291.
Basset's Kohlensäureäther 210.
Bassorin 309.
Beckmann'sche Umlagerung 147, 454.
Behenolsäure 177.
Behensäure 172.
Beizen 481.
Benzalazin 413.
Benzalchlorid 349, 352.
Benzaldehyd 412.
— -cyanhydrin 436.
— -phenylhydrazon 413.
Benzaldoxime 413.
Benzalviolett 456.
Benz-amid 412, 427.
— -anilid 428.
— -azid 428.
— -azurin 448.
— -hydrazid 428.
— -hydrol 451.
— -hydrylbenzoësäuren 449.
Benzantialdoxim 413.
Benzen 321.
— -dimethyldisäure 418.
Benzidam 366.
Benzidin 381, 446.
— -sulfon 447.
— -sulfosäuren 447.
Benzil 465.
— -oxime 465.
— -säure 449, 452, 466.
Benzimidazole 365.
Benzin 53.
Benzoësäure 321, 423, 426.
Benzoësäure-anhydrid 427.
Benzoësäure-ester 427.
Benzoïn 464, 465.
Benzol 335, 343.
—, Constit. 326, 332.
— -azo-benzol 382.
— — -dimethylanilin 364.
— — -naphtylamin 474.
— -carbonsäure 410.
— -derivate, allg. 319.
— —, Vorkommen 335.
— —, Bildungsweisen 336.
— -dicarbonsäuren 440.
— -disulfosäuren 390.
— -formeln 326, 332.
— -hexa-chlorid 326, 353.
— — -carbonsäure 444.
— -indon 515.
— -indulin 515.
— -kern 320.
— -kohlenwasserst. 339.
— -methylal 412.
— -methylol 410.
— -oxymethan 395.
— -pentacarbonsäure 444.
— -ring, tert. u. sec. 326.
— -sulfamid 388.
— -sulfhydrat 397.
— -sulfinsaures Zink 389.
— -sulfochlorid 122, 388.
— -sulfosäure 321, 322, 376, 388.
Benzol-tetracarbonsäuren 444.
— -tetrahydrür 344.
— -tricarbonsäure 444.
— -trisulfosäuren 390.
Benzo-nitril 427.
— -phenon 450, 452.
— -purpurin 4 B 448.
— -trichlorid 352.
Benzosol 402.
Benzoyl-aceton 414.
— -ameisensäure 436.
— -azimid 428.
— -benzoësäuren 453.
— -carbinol 416.
— -chlorid 427.
— -cyanid 427.
— -ecgnoin 518.
— -essigsäure 437.
— -glycocoll s. Hippursäure 428.
— -hydrazin 428.
— -salicin 536.
Benz-synaldoxim 413.
— -toluidid 453.
Benzyl-acetessigester 421.
— -alkohol 411.
— -amin 372.
— -benzoësäure 449.
— -bromid 352.
— -chlorid 352, 476.
— -cyanid 429.
— -hydroxylamine 412.
Benzylidenanilin 361.
Benzyl-jodid 352.
— -sulfhydrat 412.
Berberin 500, 519.
Berberonsäure 500.
Berlinerblau 267.
Bernstein, 535.
— -säure 245, 312.
— — -diäthylester 337.
Betaïn 221.
Betaorcin 403.
Betol 473.
Biebricher Scharlach 384, 474.
Bier 90.
Bildungswärme 37.
Bilifuscin, -rubin, -verdin 542.
Bilineurin 204.
Bindung, doppelte 59.

Bindung, dreifache 63.
—, orthochinoide 514.
—, parachinoide 514.
Bindungswechsel 233.
Biosen 303.
Bis-diazoamidobenzol 380.
Bismarckbraun 366, 383, 385.
Bittermandelöl 412, 521.
— -grün 456.
Biuret 282.
Blattgrün 537.
Blauholz 537.
Blausäure 263.
Blei-äthyl 137.
— -essig 168.
— -methyl 137.
Blei-zucker 168.
Blut-farbstoff 541.
— -fibrin 540.
— -laugensalz, gelbes 266; rothes 266.
Borneol, Borneocampher 522, 524, 533.
Bornyl-amin 524, 533.
— -chlorid 524, 533.
— -jodid 532, 533.
Bor-säureester 116.
— -triäthyl 135.
— -trimethyl 135.
Branntwein 90.
Brasilin 537.
Brassylsäure 239.
Brechungsvermögen 37.
Brechweinstein 254.
Brenzcatechin 338, 401.
— -carbonsäuren 437.
— -dicarbonsäuredimethylester 443.
Brenz-schleimsäure 314.
— -terebinsäure 176.
— -trauben-aldehyd 231.
— — -säure 235.
— -weinsäuren 246.
Brillant-grün 456.
— -schwarz 474.
Brom-acetessigester 337.
— -acetylbromid 185.
— -acetylen 79, 336.
— -äthen 79.
— -äthylamin 204.
— -äthylbenzol 348.
Brom-äthylen 79.
— -allylalkohol 97.
— -anil 407.
— -aniline 367.
— -anilsäure 338.
— -anthrachinon 481.
— -benzoësäuren 324.
— -benzol 351, 364.
— -benzylbromid 476.
— -bernsteinsäure 245.
— -butylmethylketon 496.
— -campher 533.
— -crotonsäuren 182.
— -cyan 268.
— -hexahydrobenzol 353.
— -isatin 486.
— -naphtaline 470.
— -nitro-benzole 355, 368.
— — -toluolsulfosäure 390.
Bromoform 77.
Brom-phenole 397.
— -phtalsäuren 443.
— -propionaldehyd 147.
— -styrole 353.
— -toluole 351.
Brucin 520.
Butane 49.
Butan-diamin 204.
— -diën-, -diin 65.
— -dioldisäure 251.
— -dion 230.
— -disäure 245.
— -hexacarbonsäure 259.
Butanoldisäuren 249.
Butanole 93.
Butanolid 225.
Butanolon 229.
Butanon, -oxim 153.
— -disäure 256.
— -nitril 153.
— -säure 232.
Butan-säure 168.
— -tetrol 211.
— -triolsäure 227.
Butendisäure 247.
Butene 60.
Butensäure 175.
Butin 61.
— -disäure 248.
Buttersäuren 168.
— -äthylester 184.
— -gährung 169.
Butyl-acridin 510.
— -alkohole 93.
— -benzole 346.
Butylene 60.
Butylen-glycole 200.
— -hydrat 93.
Butyl-jodid 74.
— -methylketon 153.
— -phenole 401.
Butyron 153.
Butyro-nitril 118.
— -lacton 225.
Butyrylchlorid 186.

C.

Cadaverin 204, 539.
Cadet's Flüssigkeit 134.
Cadmiummethyl 137.
Caffeïn 289, 293.
Calciumcarbid 65.
Campecheholz 537.
Camphan 522, 531.
Camphen 522, 532.
Campher 520, 524, 528, 533.
—, künstlicher 532.
—, olefinische 521, 531.
— -oxim 533.
— -säure 527, 533.
Campholen-cyanid 533.
— -säure 533.
Camphor-cyanid 533.
Camphoronsäure 533
Camphoroxim 533.
Camphylamin 533.
Cantharen 530.
Cantharidin 537.
Caprinsäure 171.
Capronsäuren 170.
Caproylalkohol 95.
Caprylsäure 171.
Caramel 305.
Carbäthoxycrotonsäureester 238.
Carbamid 278, 279.
Carbamid-chlorid 279, 344, 420.

Carbamid-säure 279; methylester 279.
— -verbindungen 283.
Carbaminsäure 279.
Carbanilid 357, 372.
Carbazid 281.
Carbazol 446, 447.
Carbazolgelb 447.
Carbimid 260, 278.
Carbinol 86.
Carbocinchomerons. 500.
Carbo-diimid 274, 278.
— -diphenylimid 274.
Carbohydrozimmtsäure 471.
Carbolsäure 395.
Carbonsäuren, arom. 416.
— der Fettreihe 156, 214, 238.
Carbonylverbindungen 283.
Carbo-pyrrolsäure siehe Pyrrolcarbonsäure.
— -styril 432, 508.
Carboxyl 162.
— -phenylglyoxylessigsäure 473.
Carboxytartronsäure = Dioxyweinsäure 256.
Carbyl-amine 119.
— -oxim 118.
— -sulfat 205.
Cardinen 534.
Carminroth 537.
— -säure 537.
Carnin 293.
Caron 530.
Carvacrol 401, 526, 533.
Carven 521, 528.
Carvestren 529.
Carvol = Carvon 530, 401.
Carvomenthen 527, 529.
Carvomenthol 522, 526, 527, 530.
Carvomenthon 527, 530.
Carvon = Carvol.
Carvoxim 529, 530.
Caryophyllen 534.
Caseïne 540.
Catechugerbsäure 439.
Cedren 534.
Cedriret 448.
Celluloid 307.
Cellulose 306.
Centrale Formel des Benzols 332.
Cerebrin 542.
Ceresin 53.
Ceroten 61.
Cerotin 95.
— -säure 157, 172.
— — -cerylester 184.
Cerylalkohol 95.
Cetin 61.
Cetyl-alkohol 95.
— -bromid 75; -jodid 75.
Chelidonsäure 503.
Chemische Theorien 14.
China-basen 519.
— -gerbsäure 439.
Chinaldin 493, 505, 508.
— -carbonsäure 493.
Chinalizarin 479, 482.
Chinanisole 508.
Chinasäure 424, 439.
Chinazin 510.
Chinazolverbindungen 510.
Chinhydron 402, 406.
Chinin 509, 519.
— -säure 509, 520.
Chinit 403, 407.
Chinizarin 479.
Chinoide Bindung, Formel 459, 478, 514.
Chinolin 367, 493, 504, 507.
— -ammoniumbasen 508.
— -benzcarbons. 509.
— -carbonsäuren 438, 509.
— -gelb 508.
— -gruppe 504.
— -säure 500.
— -sulfosäuren 493, 508.
Chinon 367, 399, 405.
— -anile 409.
Chinon-carbonsäure 437.
— -chlorimid 399, 409.
— -dichlorimid 409.
— -diimid 408.
— -dioxim 407.
— -hydrazone 384.
— -imide 408.
Chinonoxim s. Nitrosophenol 407.
Chinon-phenolimid 409.
Chinon-tetra-carbonsäure 444.
— — -hydrür 443.
— — — -dicarbonsäure 407, 443.
Chinovose 295.
Chinoxalin 365, 510.
Chitin 542.
Chlor-acet-anilid 367.
— — -essigester 238.
— -aceton 152.
— -acetyl-chlorid 186.
— -acetylen 79.
— -acrylsäure 425.
— -äthan 67, 72.
— — -säure 181.
— -äthin 79.
— -äthyl 67, 72.
— — -alkohol 200.
— -äthylen 67.
— -äthylsulfosäure 205.
Chloral 77, 146.
— -alkoholat 92, 146.
— -amid 191.
— -hydrat 77, 92, 146.
— -imid 142.
Chlor-aethylaether 141.
— -aldehyd 146.
— -ameisensäureester 278.
— -amine 126.
— -amylamin 204, 495.
— -anil 367, 407.
— — -säure 408.
— -aniline 367.
— -anthracene 479.
— -anthrachinon 481.
— -benzoësäure 428.
— -benzol 349, 351, 360, 386.
— -benzylchlorid 350.
— -brombenzole 353.
— -butensäure 182.
— -butylamin 204, 315.
— -campher 533.
— -chinolin 493.
— -crotonsäuren 182.
— -cyan 267, 274.
— -derivate des Benzols 348.
— -diphenyl 446.
— -essigsäure 178, 181, 220.

Chlor-aethylester 184.
Chloridoxime 182, 195.
Chlor-hydrine 196, 208.
— -hydrochinon 406.
— -isatin 486.
— -isocrotonsäure 182.
— -jodbenzol 353.
— -kohlenoxyd 277, 460.
— -kohlensäure 277.
— — -ester 278.
— -methan; -methyl 72.
— -methanol 144.
— -methan-oxy-methanol 144.
— -methyläther 101.
— -methylalkohol 144.
— -naphtalin 470.
— -nitrobenzaldehyd 415.
— -nitrobenzol 353, 355, 368.
Chloro-form 76, 361.
— -phyll 537.
Chlor-phenole 395, 397.
— -phenylessigsäure 422.
— -phtalsäuren 443.
— -pikrin 113.
— -propandiol 208.
— -propen 79.
— -propionaldehyd 181.
— -propionsäuren 178, 181.
— -propylene 79.
— -pyridine 493.
— -toluole 349, 351.
— -xylole 349.
Chloryl 72.
Cholesterine 542.
Cholestrophan 290.
Cholin 204, 543.
Cholsäure 542.
Chromogene 31.
Chrys-amin 447.
— -anilin 511.
— -azin 479.
— -azol 479.
Chrysen 483.
Chrysoidin 366, 384, 385.
Chrysoïn 385.
Cincho-lepidin 508.
— -loiponsäure 520.
Cinchomeronsäure 500.
Cinchonidin 520.
Cinchonin 494, 504, 520.
— -säure 509, 520.
Cinen 528.
Cineol 528, 531.
Cineolsäure 531.
— — -anhydrid 531.
Cinnamenyl, Cinnamyl 432.
Cinnolinverbindungen 509.
Circularpolarisation 38.
cis-Form 25.
Cistransisomerie 25.
Citraconsäure 246.
Citral 147, 521, 525.
Citra-malsäure 250.
— -zinsäure 259, 495, 501.
Citren 521, 528.
Citronellal 147, 521.
Citronen-öl 528.
— -säure 258.
— — -amide 259.
— — -ester 259.
Classification der organ. Verbindungen 30.
Cloven 534.
Coaguliren 540.
Cocaalkaloide 517.
Cocaïn 518.
Codeïn 519.
Coerulein, Coerulin 464.
Coerulignon 448.
Collagene 542.
Collidine 494, 499.
Collidindicarbonsäureester 496.
Collodium 307.
Colophen 534.
Colophonium 531, 535.
Conchinin 520.
Condensationen 142, 468, 506.
Condensirte Benzolringe 466, 468.
Configuration 22.
Congo 447.
Coniferin 415, 537.
Coniferylalkohol 537.
Coniin 502.
Constitution 17.
Constitutionsformel 17.
Conylen 65, 502.
Conyrin s. Propylpyridin 499.
Copellidine 501.
Corindin 494.
Cotarnin 519.
Cremor tartari 253.
Creolin 401.
Cresorcin 403.
Croceïnscharlach 384.
Croton-aldehyd 143, 147.
— -säuren 173, 175.
Crotonylen 65, 336.
Cryptidin 509.
Cumalin 502.
— -säure 249, 503.
Cumarin 425, 439.
Cumaron 336, 490.
Cumarsäuren 423, 439.
Cumenole 391.
Cumidin 357, 373.
Cumin-aldehyd 414, 521.
— -alkohol 411.
— -säure 345, 431.
Cuminol 414.
Cumol 339, 345.
Curcumin 537.
Cyamelid 268.
Cyan 260, 262.
Cyan-aceton 153.
— -ätholin 269.
— -amid 274.
— -ammonium 269.
— -benzol = Benzonitril 429.
— -chinoline 508.
— -diphenyl 446.
— -essigsäure 181.
— -fettsäuren 180.
— -hydrinen 299.
Cyanide der Alkoholradicale 116.
Cyanine 508.
Cyan-kalium 265.
— -kohlensäureester 243.
— -metalle 265 ff.
— -naphtaline 472.
— -propionsäuren 181.
— -pyridin 498.
— -quecksilber 265.
— -säure 268.
— — -ester 269.

Cyan-säure, Salze 268.
— -silber 265.
— -sulfid 272.
Cyanur-amid 275.
— -chlorid 268.
— -säure 270.
— — -ester 270.
Cyan-verbindungen 260.
— -wasserstoff 263.
Cyclische Verbindungen 309.
Cyclobutan 60, 309.
— -hexadiën 347.
— -hexan 54, 347.
— -hexandion 407.
— -hexanol 396.
— -hexanon 396.
— -hexantriol 405.
— -hexatrien 321.
— -hexen 344.
— -hexenol 396.
— -pentadien 310.
— -pentan 61.
— -propan 54, 309.
Cymidine 373.
Cymogen 51.
Cymol 346, 521, 522.
Cysteïn, Cystin 236.

D.

d (Zeichen) 332.
d = dextrogyr 296.
Dampfdichte 9.
— -bestimmung 11.
Dampf-druckerniedigung 11.
Daphnetin, Daphnin 440.
Decane 52.
Decantetrinsäure 248.
Decylalkohol 95.
Decylen 55.
Dehydrogenisirung 442.
Dekahydro-chinolin 508.
— -naphtalin 469.
Dermatol 438.
Desmotropie 233.
Des-oxalsäure 259.
— -oxybenzoïn 465.
Destillation, fractionirte 34.
Dewar'sche Benzolformel 332.
Dextrin; Dextrit 308.
Dextrose 301.
— -phenylhydrazon 301.
Diacetamid 192.
Diacetanilid 371.
Diacetessigester 238.
Diacetonamin 151.
Diacetyl 230.
— -bernsteinsäure 256.
— — -ester 238.
— -dihydrazon 231.
— -glutarsäure 257.
Diacetylen 65.
— -dicarbonsäure 65, 248.
— -monocarbons. 177.
Diacetylosazon 231.
Diäthyl = Butan 48.
— -äther = Aethyläther 100.
— -amin 127.
— -anilin 357.
— -benzole 339.
— -cyanamid 274.
Diäthylen-diamin 204, 503.
— -glycol 201.
Diäthyl-harnstoff 128, 281.
— -hydrazin 128.
— -indigo 486.
— -keton 153.
— -phosphinsäure 131.
— -semicarbohydrazid 128, 281.
— -sulfid 106.
— -sulfon 106, 389.
— -sulfoxyd 106.
— -thioharnstoff 285.
— -toluidin 489.
Diagonalformel des Benzols 332.
Dialdehyde 212, 229.
Dialkyl-bernsteinsäuren 246.
— -thioharnstoffe 284.
Diallyl 65.
Dialursäure 291.
Diamid 128, 221, 287.
Diamido-äther 192.
— -azobenzol 383, 385.
— -benzoësäuren 330, 429.
— -benzole 373.
Diamido-benzophenon 451.
— -dimethylacridin 510.
— -diphenyl 446.
— — -amin 408.
— — -methan 367, 451.
— — -amin 371.
— -hexamethylen 374.
— -naphtaline 472.
— -phenazin 365, 373, 513.
— -phenole 399, 400.
— -phenylacridin 510.
— -stilben 465.
— -thiodiphenylamin 516.
— -triphenyl-carbinol 456.
— — -methan 456.
Diamine, arom. 364.
Diaminocapronsäure 539.
Dianilidochinondianil 410. 515.
Dianisidin 448.
Diastase 307, 542.
Diaterebinsäure 250.
Diazo-äthoxan 113.
— -amido-benzol 380.
— — -naphtalin 472.
— — -toluol 385.
— — -verbindungen 362, 378, 379.
— -benzoësäuren 429.
— -benzol 374.
— — -chlorid 378.
— — -imid 379.
— — -kalium 379.
— — -nitrat 379.
— — -perbromid 379.
— — -säure 379.
— — -schwefligsaures Kali 385.
— — -sulfat 379, 386.
— — -sulfosäure 390.
— -essigester 221.
— -guanidin 287.
— -methan 129.
— -naphtaline 472.
— -perbromide 376.
Diazotiren 375.
Diazoverbindungen 129, 362, 374, 393.
Dibenzoyl-essigsäure 466.

Dibenzoyl-methan 446.
Dibenzyl 445, 464, 476.
— -amin 372.
— -gruppe 464.
Dibrom-äthan 75.
— -anthracene 479.
— -benzole 330, 351.
— -benzolhexahydr. 351.
— -bernsteinsäure 246.
— -furan 311.
— -hexahydrobenzol 353.
— -hexamethylen 351.
— -indigo 486.
— -propan 76.
— -propionsäuren 178.
— -pyridin 519.
— -thiophen 311.
— -xylol 346, 349.
Dicetyl 41.
— -äther 101.
— -malonsäure 239.
Dichinolin 508.
Dichinolylin 508.
Dichlor-acetessigester 238.
— -aceton 258.
— -äthan 75, 76.
— -äther 101.
— -äthylen 67.
— -aldehyd 146.
— -anthracene 479.
— -anthrachinon 481.
— -benzol 349, 351.
— -chinolin 504.
— -diphenyl 446.
— -essigsäure 181.
— -hydrine 208.
— -indigo 486.
— -methan 75.
— -propan 76.
— -terpan 528.
— -tetraoxybenzol 405.
— -toluole 349.
Dicyan-diamid 274.
— -diphenyl 446.
Dicyanur 263.
Differenziirende Wirkung 339.
Digallussäure 438.
Digitaleïn, Digitalin 537.
Digitonin, Digitoxin 537.
Diglycol-amidsäure 220.
— -säure 219.
Diglycol-säure-anhydrid 219.
Dihydrazone 230.
Dihydro-benzaldehyd 413, 518.
— -benzoësäuren 427.
— -benzol 347.
— -camphen 532.
— -carveol 530.
— -carvon 530.
— -chinolin 508.
— -chinoxaline 365.
— -collidindicarbonsäure 494.
— — -ester 494.
— -cymol 348, 524, 525, 529.
— -dipenten 529.
— -imidazol 318.
— -methylpyridin 498, 501.
— -naphtalin 469.
— -phtalsäure 326, 332, 442.
— -resorcin 338, 403.
— -terephtalsäuren 332, 333, 439.
— -toluol 347.
— -xylol 348.
Diiso-butylen 61.
— -cyansäure 271.
Dijod-benzole 349.
— -phenolsulfosäure 400.
Dikaliumanilin 361, 364.
Diketo-butan 230.
— -dihydrobenzol 407.
— -heptan 230.
— -hexamethylen 407.
— -hexamethylendicarbonsäure = Dioxydihydroterephtalsäure 443.
— — -ester 337, 522.
— -hexan 230.
Diketone 212, 229, 337.
Dilllöl 528.
Dimethoxybenzidin 448.
Dimethyl-acetamid 188.
— -acetessigester 237.
— -äther = Methyläther 101.
— -alloxan 291.
Dimethyl-amidoazobenzol 385.
— — -sulfosäure 384.
— -amin 126.
— -anilin 357, 364, 369.
— -anthracen 479, 482.
— -arsenverbind 134.
— -benzoësäuren 430.
— -benzole 344.
— -butandiol 200.
— -butanon 153.
— -carbinol 93.
— -chinoline 493.
— -essigsäure 169.
— -furan 314.
— -harnsäure 292.
— -ketol 229.
— -keton s. Aceton 152.
— -naphtaline 475.
— -naphtylamine 472.
— -nitrosamin 124.
— -oxamid 122, 243.
— -oxamidsäureester 122, 243.
— -parabansäure 290.
— -phenylengrün 409.
— -phosphin 130.
— — -säure 130.
— -piperidin 501.
— -propan 51.
— -pyrazin 503.
— -pyridine 499.
— -pyrrol 311, 315.
— -thiazol 317.
— -thiophen 311, 313.
— -toluidin 372.
Dimilchsäure 224.
Dimorphismus 26.
Dinaphtole 473.
Dinaphtyle 476.
Dinatriumglycolat 219.
Dinicotinsäure 501.
Dinitraniline 368.
Dinitro-anthracen 479.
— -anthrachinon 480.
— -benzole 354.
— -diazobenzolimid 379.
— -diphenyl 446.
— — -amin 370.
— — -acetylen 466.
— -kresol 401.
— -o-kresolkalium siehe Nachträge.

Dinitro-methan 113.
— -naphtalin 471.
— -α-naphtol 473.
— — -sulfosäure 473.
— -phenole 398.
— -toluole 331, 355.
Diolefine 97.
Dioxäthylamin 204, 503.
Dioxime 230.
Dioxindol 436, 487.
Dioxy-anthracene 479, 480.
— -anthrachinone 479.
— -anthranol 481.
— -azobenzolsulfosäure 385.
— -benzoësäuren 437.
— -benzole 391, 401.
— -benzophenon 452.
— -chinon 408.
— -dichinoyl 408.
— -dihydro-benzol 407.
— — -terephtalsäure 443.
— -diphenyl-amin 409.
— — -phtalid = Phenolphtaleïn 463.
— -hexamethylen 403.
— -isonicotinsäure 501.
— -malonsäure 256.
— -naphtaline 474.
— — -sulfosäuren 474.
— -naphtochinon 475.
— -pyridincarbonsäure 496, 501.
— -stearinsäure 227.
— -terephtalsäure 443.
— — -ester 337, 443.
— -toluole 403.
— -weinsäure 255, 256, 338.
— -xylole 403.
— -zimmtsäuren 439.
Dipenten 522, 528.
— -dihydrochlorid 528.
— -tetrabromid 528.
Diphenole 446.
Diphensäure 448, 482.
Diphenyl 381, 445.
— -äthan 452.
— -äthylen 465.
— -amin 362, 370.
— — -blau 462.
Diphenyl-benzol 446, 448.
— -bernsteinsäure 467.
— -brommethan 451.
— -carbinol 451.
— -carbonat 397.
— -carbonsäure 446, 448.
— -diacetylen 466.
— -dicarbonsäure 448.
Diphenylen-keton 453.
— — -oxyd 452.
— -methan 453.
— -methanoxyd 511.
— -oxyd 447, 396.
Diphenyl-essigsäure 449, 452.
— -glycol 465.
— — -säure 452.
— -gruppe 445.
— -harnstoff 367.
— -hydrazin 387.
Diphenylin 446.
Diphenyl-jodoniumhydroxyd 352.
— -keton 451.
— -methan 444, 451.
— -methylamin 370.
— -nitrosamin 370.
Diphenylol 446.
Diphenyl-oxyd 395.
— -phtalid 462.
— -sulfoharnstoff 372.
Dipicolinsäure 500.
Dipiperidyl 502.
Dipropargyl 66.
Dipropylketon 153.
Dipyridin 498.
Dipyridyle 498.
Disazoverbindungen 384.
Disulfide 104.
Disulfoxyde 104.
Dithiënyl 448.
Dithiocarbamidsäure 284.
—, Alkylderivate 285.
Dithiurethan 285.
Ditolyl-amin 372.
— -phenylmethan 453.
Ditolyle 446.
Diureïde 288.
Diuretin 293.
Docosan 41.
Dodecan 41.
Dodecylalkohol 95.
Dodecylen 55.
Dodecyliden 61.
Doppelcyanide 265.
Doppelte Bindung 59.
Drehungsvermögen, specifisches 38.
Dreifache Bindung 63.
Dualistische Formeln 14.
Dulcit 211.
Durenole 391.
Durol 335.
Dynamit 209.

E.

Ecgonin 518.
Echt-blau 515.
Echt-gelb 384.
— -roth 474.
Eichengerbsäure 439.
Eicosan 41.
Eicosylen 55.
Eicosyliden 61.
Eier-albumin, aschefreies 540.
— -eiweiss 540.
Eikonogen 473.
Eisen-albuminat 540.
— -peptonat 540.
Eiweisskörper 538.
Elaïdinsäure 176.
Elastin 542.
Elayl 59.
Electrisches Verhalten 37.
Electrolyse 47, 58.
Elementaranalyse 4.
Empirische Formeln 7.
Emulsin 264, 308, 412.
Enantiomorphie 23.
Enol 233.
Enolisirung 233.
Entwickler 243, 399, 403, 404, 473.
Enzyme 307, 542.
Eosin 463.
— -gruppe 455, 462.
Epichlorhydrin 209.
Erd-öl 53, 336.
— -pech 54.
Erigeronöl 528.
Erstarrungstemperatur 10.
Erucasäure 176.
Erythrin 438.

Erythrit 211.
— -säure 227.
Erythro-dextrin 308.
— -oxyanthrachinon 479.
Erythrosin 463.
Essigäther 184.
Essig-gährung 166.
— -säure 165.
— —, Salze 167.
— — -äthylester 184.
— — -amylester 184.
— — -anhydrid 187.
Ester 107, 183.
Etard'sche Reaction 407.
Eucalypten 521.
Eucalyptol 531.
Eugenol 403.
Eupion 53.
Eurhodin 513.
Eurhodol 513.
Europhen 401.
Euxanthon 452.
Exalgin 371.

F.

Farbe 31.
Farbstoffe, s. z. B. Triphenylmethan-, Azofarbstoffe.
Farbstoffe, Sulfonsäuren von, 390.
Fehling'sche Lösung 254, 298.
Fenchelöl 533.
Fenchen 522, 532.
Fenchon 522, 533.
Fermente 307.
—, ungeformte 308, 542.
Fernambukholz 537.
Ferricyan-kalium 266.
— -wasserstoffsäure 266.
Ferrocyan-kalium 266.
— -kupfer 266.
— -wasserstoffsäure 266.
Ferulasäure 440.
Fette 172.
Fettsäurereihe 156.
Fibrin 540.
Fibrinogen 540.
Fittig'sche Reaction 340.
Flavanilin 371, 509.
Flaveanwasserstoff 263.
Flavol 479.
Flavopurpurin 479, 481.
Flechtensäuren 438.
Fleischmilchsäure 224.
Fluoran 463.
Fluor-anthen 483.
— -benzol 352.
Fluoren 453.
— -alkohol 453.
Fluoresceïn, Fluorescin 463.
Fluoroform 77.
Formanilid 371.
Form-aldehyd 144, 369.
— -amid 191.
— -azylwasserstoff 378.
Formel-Berechnung 7.
Formeln, rationelle 26.
Formorhodamin 511.
Formose 296.
Formyl 163.
— -chloridoxim 118, 195.
— -diphenylamin 510.
— -essigsäure = Oxyacrylsäure 231, 337.
Friedel-Crafts'sche Reaction 340.
Frucht-äther 184.
— -zucker 302.
Fructose 302, 303.
Fuchsin 457, 458, 459.
Fuchsin S 460.
— -schwefligesäure 458.
Fucose 295.
Fulminate 118.
Fumarsäure 247.
— -ester 248.
Furan 313.
— -aldehyd 314.
— -alkohol 314.
— -derivate 255, 294, 311.
Furazan 318.
Furfuran 314.
Furol = Furfurol 294, 314.
Fuselöl 89.

G.

G-salz 473.
Gährung 89.
Gährungs-amylalkohol 94.
Gährungs-butylalkohol 94.
Galactonsäure 227.
Galactose 302.
Galaheptose 298.
Galipotharz 535.
Galle 542.
Galleïn 464.
Gallensäuren 542.
Gallin 464.
Gallocyanin 516.
Galloflavin 482.
Gallus-gerbsäure 438.
— -säure 403, 424, 438, 482.
Gambine 473.
Gasdichte 9.
— -bestimmung 12.
Gasolin 53.
Gehirn 543.
Gelatine 541.
Geranial 147.
Geraniol 97, 147, 521.
Geraniumöl 97.
Gerbsäuren 439.
Geschlossene Ketten (Ringe) 20, 204, 309, 326.
Globuline 540.
Gluco-heptit 212.
— -heptonsäure 228.
— -heptose 298.
— -nonit 212.
Gluconsäure 227, 298.
Glucooctit 212.
Glucosamine 299, 542.
Glucose 295, 302.
— -carbonsäure 228.
— -phenylhydrazon 301.
Glucoside 299, 444, 536.
Glucoson 299, 302.
Glucosoxim 302.
Glucuronsäure 231.
Glutamin 250.
Glutaminsäure 250, 539.
Glutarsäure 246, 496.
Glutazin 498.
Glutin 541.
Glyceraminsäure s. Serin 227.
Glyceride 158, 172, 225.
Glycerin 207.
— -aldehyd 229.

Glycerin-phosphorsäure 208, 543.
— -nitrat s. Nitroglycerin 209.
— -säure 226.
— -schwefelsäure 208.
Glycerose 294, 296.
Glyceryl-trichlorid 78, 207.
Glycid-alkohol 208.
— -verbindungen 208.
Glycin 219.
Glycocholsäure 220, 542.
Glycocoll 219, 539.
— -amid 219.
— -kupfer 220.
Glycocyamin, -cyamidin 287.
Glycogen 308.
Glycol-äthyläther 200.
— -aldehyd 228.
— -amid 218, 219.
— -bromhydrin 201.
— -chlorhydrin 200.
— -cyanhydrine 215.
— -diacetat 200.
— -dinitrat 201.
Glycole 195.
Glycolid 219.
Glycol-jodhydrin 201.
Glycol-mercaptan 202.
Glycol-monoacetat 200.
— -säure 217.
— — -anhydrid 219.
— — -chlorid, -ester 218.
— -schwefelsäure 201.
Glycolursäure 282.
Glycolyl-harnstoff 282.
— -ursäure 282.
Glycose s. Glucose 301.
Glycosen s. Glucosen 295.
Glycoside s. Glucoside.
Glycuronsäure s. Glucuronsäure 231.
Glyoxal 229, 318.
Glyoxalin 318.
Glyoxalsäure 231.
Glyoxylsäure 231.
— -diureïd 292.
Granulose 307.
Grenzkohlenwasserstoffe 41.
Griess'sche Reaction 376.
Grubengas 46.
Grünspan 168.
Guajacol 393, 402.
Guanamine 286.
Guanidine 278, 286.
—, Alkylderivate 287.
—, phenylirte 371.
Guanin 293, 541.
Gulonsäure 227.
Gulose 297, 302.
Gummi 308.
Guttapercha 534.

H.

Hämatin 541.
Hämatoxylin 537.
Hämin 541.
Hämoglobine 541.
Halogenderivate der aromatischen Reihe 348.
— — Fettreihe 66.
Halogene, Best. 6.
Harmalin, Harmin 537.
Harn-indican 488.
— -säure 288, 292.
— -stoff 268, 279.
— — -alkylderivate 281.
— — -salze 281; -säurederivate 281.
Harnstoff-Bestimmung 280.
Hartgummi 534.
Harze 535.
Harz-säuren 535.
— -seifen 535.
Hatchett's Braun 266.
Hefe 89, 307.
Helianthin 371, 385.
Helicin 536.
Hemellithol 345.
Hemi-albumosen 539.
— -mellithsäure 444.
Hemipinsäure 443.
Hemiterpene 522, 534.
Hendekaglycin 206.
Heneicosan 41.
Hentriacontan 41.
Heptacosan 41.
Heptadecan 41.
Heptamethylen 310.
Heptane 52.
Heptanon 153.
Heptansäure 171.
Heptine 61.
Heptosen 298, 302.
Heptyl-aldehyd 146.
— -alkohole 95.
Heptylen 55.
Heptylsäure 171.
Hesperetinsäure 536.
Hesperiden 521, 528.
Hesperidin 536.
Hexa-äthylbenzol 339.
— -brombenzol 69, 351.
— -chlor-äthan 67, 78.
— — -benzol 69, 349, 351.
— — -hexahydrobenzol 353.
— — -triketohexamethylen 405.
— -contan 53.
— -decan 41.
— — -säure 171.
— -decylalkohol 95.
— -decylamin 127.
— -decylen 55.
— — -glycol 200.
— -decyliden 61.
— -diine 66.
— -hydroanthranilsäure 429.
— -hydro-benzol 326, 338, 347.
— — -benzoësäure 427.
— — -cumol 347.
— — -cymol 525.
— — -dipyridyl 502.
Hexa-hydro-isophtalsäure 337, 442.
— — -phenol 396.
— — -phtalsäure 326, 441.
— — -pyrazine 503.
— — -pyridin 496, 501.
— — -salicylsäure 434.
— — -tetraoxybenzoësäure 439.
— — toluol 347.
— — -xylol 347.
— -methylbenzol 336, 339, 346.

Hexa-methylen = Cyclohexan 328, 347.
— — -amin 367.
— — -bromid 76.
— — -tetramin 142, 145.
— -methylpararosanilin 460.
— -naphtencarbonsäure 427.
Hexane 51.
Hexanhexol 211.
Hexa-nitrodiphenylamin 370.
Hexan-pentolsäuren 227.
— -tetrolsäuren 227.
Hexa-oxy-anthrachinon 479, 482.
— — -benzol 338, 405.
— — -diphenyl 448.
Hexen, R- 347.
Hexine 61.
Hexite 211, 296.
Hexonsäuren 227, 296.
Hexosen 295.
Hexyl-alkohole 95.
— -benzol 340.
Hexylene 55.
Hexylenglycole 200.
Hexyl-jodid 75, 338.
— -säuren 170.
Hippursäure 220, 428.
Hoffmann's Tropfen 101.
Holz-essig 88, 166.
— -geist 87.
— gummi 309.
— -theer 88.
— -zucker 295.
Homatropin 518.
Homo-brenzcatechin 403.
— -logie 26.
— -loge Reihen 27.
— -phtalsäure 443.
Hornstoff 542.
Hydantoin 282.
— -säure 282.
Hydr-acetamid 142.
— -acrylsäure 224.
— -amine 203.
— -anthranol 479.
Hydrastin 509.
Hydrastinin 510.
Hydr-atropasäure 423, 431.
— -azide 386.
— — der Säuren 192.
— -azin 221, 287.
— -azine, arom. 363, 385.
— — der Fettreihe 128, 221.
— -azinoacetaldehyd 228.
— -azobenzol 382.
— -azodicarbonamid 268, 286.
— -azone, arom. 384, 386.
— — der Fettreihe 143, 152, 378.
— — — Kohlenhydrate 299.
— -azotoluol 381.
— -azoverbindungen 381.
— -inden 476.
— -indinsäure 436.
Hydro-acridin 510.
— -anthracen 476.
— -anthranol 479.
— -benzamid 413.
— -benzoësäuren 417.
— -benzoïn 465.
— -carbostyril 430, 504.
— -chelidonsäure 256.
— -chinon 337, 402.
— — -carbonsäure 438.
— — -dicarbonsäure 443.
— — -tetracarbonsäure 444.
— -coerulignon 448.
— -collidindicarbonsäure 495.
— -cumarsäuren 422, 424, 435.
— -isophtalsäure 442.
— -lyse 84, 303.
— -mellithsäure 444.
— -muconsäuren 246.
— -naphtalintetracarbonsäureester 468.
— -naphtochinone 474.
— -orthocumarsäure 434.
Hydro-paracumarsäure 435.
— -phenazin 373, 511, 512.
— -phtalsäuren 333, 441.
— -sorbinsäure 175, 176.
— -terephtalsäuren 333, 441.
— -terpene 522.
Hydroxamsäuren 195.
Hydroximsäuren 195.
Hydroxyl 18.
— -amine 127.
— -aminderivate der Säuren 195.
Hydro-zimmt-säure 430.
— — -carbonsäure 443, 471.
Hyoscin 518.
Hyoscyamin 518.
Hypnon 414.
Hypoxanthin 293, 541.
Hystazarin 480.

I.

i = inactiv 296.
Idit 212, 227.
Idonsäure 227.
Idose 227, 302.
Idozuckersäure 255.
Imesatin 486.
Imid-azole 229, 317.
— -basen 121.
— -chloride 182, 192.
Imido-äther 181, 192, 371.
— -carbamid 286.
— -carbamid-verbindungen 283.
— — -thiomethyl 283. 285.
— — -thiosäuremethylester 284.
— -carbonverbindungen 283.
— -dicarbonsäurediäthylester 279.
— -harnstoff 286.
— -kohlensäure 278.
— -thio-äther 192, 193.
— — -verbindungen 142, 182.

Imine 203.
Indamine 408.
Indazin 515.
Indazol 490.
Inden 476.
Indican 484.
Indicator 385.
Indigo 413, 484.
— -carmin 485.
— -dicarbonsäure 486.
— -purpurin 486.
— -sulfosäure 485.
Indigroth 484, 486.
Indigweiss 484.
Indin 486.
Indirubin 486.
Indoanilin 409.
Indoïnblau 515.
Indol 488, 539.
Indol-carbonsäuren 490.
Indo-naphten 476.
— -phenin 316.
— -phenole 409.
Indoxyl 488.
— -säure 488.
— —-ester 488.
— -schwefelsäure 488.
Induline 513, 515.
Inosit 303, 405.
Internationale Nomenclatur 27.
Inulin 308.
Inversion 303.
Invertin 308.
Invertzucker 303.
Ionen 534.
Ionon 534.
Iren 534.
Iridin 536.
Iridolin 509.
Irigenin 537.
Iron 534.
Isäthionsäure 205.
Isatin 430, 437, 486.
— -chlorid 487.
— -säure 437, 486.
Isatosäure 487.
Isatoxim 486.
Iso-anthraflavinsäure 479.
— -barbitursäure 290.
— -bernsteinsäure 246.
— -butan 48.
— -buttersäure 169.
Iso-butyl-alkohol 94.
— -butyl-carbinol 94.
— -butylen 60.
— -chinolin 474, 509.
— -cinchomeronsäure 500.
— -crotonsäure 176.
— -cyanide 119.
— -cyansäureester 269.
— -cyanursäureester 270.
— -cymidin 373.
— -cymol 346.
— -dialursäure 290.
— -diazoverbindungen 377, 378.
— -dulcit 295.
— -durol 339.
— -dynamische Umlagerung 283.
— -eugenol 403.
— -ferulasäure s. Hesperetinsäure 536.
— -glucosamin 299.
— -hydrobenzoïn 465.
— -maltose 306.
Isomelamin 275.
Isomerie 13, 48, 102; stereochem. 21; gemischte 335; der Benzolderivate 321, 335.
— s. a. Ortsisomerie, Kernisomerie, Seitenkettenisomerie.
Iso-naphtazarin 475.
— -nicotinsäure 500.
— -nitramine 126.
— -nitrile 119, 362.
— -nitroso-aceton 153, 503.
— — -campher 533.
— — -ketone 152.
— — -methylaceton 153.
— -paraffine 50.
— -pentan 51.
— -phtalsäure 344, 441.
— -pren 65, 534.
— -propyl 50.
— — -alkohol 93.
— — -amin 127.
— — -benzol 345.
— — -essigsäure 170.
— — -jodid 67, 74.
Iso-propyl--methylbenzol 346, 523.
— — -methylketocyclohexan 522.
— — -pyridin 499.
— -saccharin 227.
— -saccharinsäure 227.
— -sulfocyansäure 273.
— -thiacetamid 193.
— -valeriansäure 170.
— — -isoamylester 184.
— -valerylchlorid 186.
Isoxazole 317.
Isoxylol 344.
Iso-zimmtsäure 431.
— -zuckersäure 255.
Isuret 195.
Itaconsäure 246.
Itamalsäure 250.

J.

Japancampher 522, 533.
Jod-acetylen 336.
— -äthyl 67, 73.
— -anilin 367.
— -benzol 349, 351.
— -butan, -butyl 67, 74.
— -cyan 268.
— -hexahydrobenzol 353.
— -hexan 75.
— -methyl 67, 72.
Jodobenzol 351.
Jodoform 77.
— -reaction 92.
Jodol 314.
Jodopropan 74.
Jodosobenzol 351.
Jod-propionsäure 181.
— -propyl 67, 74.
Juglon 475.

K.

Kaffee-gerbsäure 439.
— -säure 440.
Kairolin 508.
Kakodyl 134.
— -chlorid 134.
— -oxyd 134.
— -säure 134.
— -trichlorid 132.

Kalium-äthyl 136.
— -ferriferrocyanid 267.
— -ferrisulfocyanat 272.
— -ferrocyanid 266.
— -isocyanat 268.
Kalium-methyl 136.
— -methylat 88.
Kautschuk 534.
Keratin 542.
Kernisomerie 335.
Kerosen 53.
Ketazin 152.
Ketin 503.
Ketobuttersäure 232, 236.
Keto-dihydropyridin 498.
— -heptamethylen 311.
— -hexa-methylen 338, 396.
— — -hydro-benzol 396.
— — — -cymole 530.
Ketole 229.
Keton-aldehyde 231, 337.
— -alkohole 213, 229, 300, 415.
Ketone, arom. 414.
— der Fettreihe 148, 337.
Keton-säuren, arom. 435.
— — der Fettreihe 213, 231.
— -spaltung 236.
Keto-pentamethylen 310.
— — -carbonsäure 310.
Ketosen 300.
Ketten, geschlossene 20.
—, offene 20.
— -isomerie 102.
Kieselsäureester 116.
Kinogerbsäure 439.
Klee-säure 243.
— -salz 243.
Knall-quecksilber 118.
— -säure 118.
— -silber 118.
Knoblauchöl 107.
Knochenleim 541.
Körner'sche Benzolformel 332.
Kohlen-hydrate 293.
— -oxychlorid 278.
— -oxyd-hämoglobin 541.
— — -kalium 338, 405.
Kohlen-oxyd-spaltung 256.
— -oxysulfid 276.
— -säure-äthylester 277.
— — -derivate 276.
— — -methylester 277.
— — -propylester 277.
— -stoff, Bestimmung 4.
— —, Natur des: 20.
— — -atome, asymmetrische 22, 40.
— — -oxychlorid 277.
— -wasserstoffe, Eintheilung 30.
— —, arom. 338.
— — der Fettreihe 41.
Komansäure 503.
Korksäure 239.
Krappwurzel 481.
Kreatin 287.
Kreatinin 287.
Kreosol 403.
Kresole 401, 539.
Kresoläthyläther 376.
Kresylschwefelsäure 400.
Krokonsäure 310.
Krotonsäure s. Crotons.
Krotonsäurebichlorid 78.
Kryoskopische Methode 10.
Krystallalkohol 87.
Krystallbenzol 399, 454.
Krystallin 368.
Krystallviolett 460.
Kümmelöl 401, 528.
—, römisch 521.
Kupferzinkpaar 47.
Kyanmethine 503.
Kyanol 366.
Kyaphenin 503.

L.

l = lävogyr 296.
Lacke 481.
Lackmus 403, 537.
Lactam; -bildung 430.
Lactamid 223.
Lactid 224.
Lactim; -bildung 430.
Lactobiose 303, 305.
Lactone 225.
Lactose 305.
Lactyl-chlorid 224.
— -harnstoff 282.
— -säure 224.
Lävulinsäure 238.
Lävulose 302.
Lanolin 542.
Laubenheimer'sche Reaction 483.
Laurinsäure 171.
Lauron 153.
Lauth'sches Violett 516.
Lavendelöl 535.
Le Bel-van't Hoff'sches Gesetz 20.
Lebenskraft 1.
Leberstärke 308.
Lecithin 543.
Legumin 540.
Leichenalkaloide 520, 539.
Leim 541.
— -zucker 220.
Leinölsäure s. Linolsäure 176.
Leken 54.
Lepargylsäure 239.
Lepidin 503, 509.
Leucein 539.
Leucin 225, 527, 539.
— -säure 225.
Leuconsäure 310.
Leuk-anilin 457.
— -aurin 462.
Leukobasen 455.
Leukolin 507.
Leuko-malachitgrün 456.
— -rosolsäure 462.
— -thionin 516.
— -verbindungen 455.
Lichenin 308.
Lichtblau 461.
— -grün 460.
Liebermann'sche Nitrosoreaction 369, 394.
Lignocerinsäure 172.
Ligroïn 52 Anm.
Limonen 522, 528, 529.
— -tetrabromid 529.
Linalool 97, 521, 525.
Links-Coniin 502.
— -Limonen 529.
— -weinsäure 252, 254.
Linolsäure 176.
Löslichkeit 32.

Löslichkeitsabnahme 11.
Lupetidine 501.
Lutidine 493, 494, 499.
Lutidinsäure 500.
Lycetol s. Nachträge.
Lysidin 318.
Lysin 227, 539.
Lysol 401.
Lyxonsäure 227.
Lyxose 295.

M.

m = meta, s. Metaverbindungen.
Magdalaroth 515.
Magnesiummethyl 137.
Malachitgrün 456.
Malamid 249.
Malamidsäure 249.
Maleïnsäure 247.
— -äthylester 248.
Malon-aldehydsäure 425.
— -estersynthesen 244, 421.
— -säure 244.
Malonyl 240.
— -harnstoff 290.
Maltobiose 305.
Maltodextrin 308.
Maltose 305.
Malzzucker 305.
Mandelsäure 416, 422, 436.
Mannid 211.
Mannit 211, 296.
Mannitan 211.
Mannoctit 212.
Mannoctose 298.
Mannoheptit 212.
Mannoheptose 298.
Mannononose 298.
Mannonsäure 227, 296.
Mannose 296, 302.
— -carbonsäure 297.
Mannozuckersäure 255.
Margarinsäure 171.
Martiusgelb 473.
Mauveïn 515.
Meconin 519.
— -säure 443.
Mekonsäure 503.
Melam 275.
Melamin 275.
Melampyrin 211.
Melasse 306.
Melen 61.
Melibiose 306.
Melilotsäure 435.
Melissinsäure 172.
Melissylalkohol 95
Melitriose 306.
Melliten 346.
Mellithsäure 338, 346, 444.
Mellophansäure 444.
Mendius'sche Reaction 123.
Menthacampher 530.
Menthen 526, 529.
Menthol 522, 526, 530.
Menthon 522, 526, 530, 574.
Mercaptale 141.
Mercaptan 103, 105.
Mercaptide 105.
Mercaptol 151.
Mercurialin 126.
Mercurorhodanat 272.
Merochinen 520.
Mesaconsäure 246.
Mesidin 373.
Mesitylen 331, 336, 345.
— -säure 430.
Mesityloxyd 153.
Mesoparaffine 50.
Mesorcin 391, 403.
Mesoweinsäure 252, 255.
Mesoxal-aldehyd 378.
— -säure 256.
Mesoxalylharnstoff 291.
Meta-chloral 146.
Metacylchlorid 153.
Metaglobulin 540.
Metaldehyd 145.
Metamerie 14, 102, 335.
Metanilsäure 389.
Meta-saccharin 227.
— — -säure 227.
— -styrol 348.
— -verbindungen 325, 329.
Methacrylsäure 176.
Methan 46.
— -amid 191.
— — -oxim 195.
Methanal 144.
Methan-derivate 41.
— -dioxymethan 145.
Methanol 87.
Methanoyl 163.
Methan-säure 163.
— -sulfosäuren 115.
— -thiol 105.
— -thio-methan 105.
Methen 59.
Methenyl-amidophenol 399.
Methenyl-thiophenol 399.
— -amidoxim 195.
Methionsäure 205.
Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel 396.
Methoxy-aniline 400.
— -chinoline 508.
— -lepidin 508.
— -pyridin 498.
Methyl 29, 47.
— -acet-anilid 357, 371.
— — -essigester 237.
— -acetylharnstoff 190.
— -acridin 510.
— -adipinsäure 530.
— -äther 18, 101.
— -äthylcarbincarbinol 89, 94.
Methylal 144.
Methyl-alkohol 87.
— -alloxan 291.
— -amidocrotonsäure-anilid 317.
— -amin 123, 126.
— -amyläther 102.
— -anilin 357, 359, 368.
— -anilinnitrosamin 369.
— -anthracene 477, 479, 482.
— -anthrachinon 482.
— -arbutin 536.
— -arsendichlorid, -oxyd, -tetrachlorid 132.
— -arsinsäure 134.
Methylate 87.
Methyl-benzimidazol 365.
— -benzol s. Toluol 344.
— -bromid 72.
— -butan 51.
— — -disäure 246.
— -butanole 94.
— -butansäure 170.

Methyl-carbostyril 505.
— -chinolin 505, 508.
— -chloramin 126.
— -chlorid 72.
— -chloroform 78.
— -cumarin 423.
— -cyanamid 274.
— -cyanid 117.
— -diphenylamin 370.
Methylen 59.
— -bis-acetessigester 238, 257.
Methylen-blau 373, 516.
— -bromid 75.
— -chlorid 75, 421, 495.
— -dihydrobenzoësäure 430, 518.
— -disulfosäure 205.
— -jodid 75.
Methylenitan 296.
Methyl-eurhodin 513.
— -furan 314.
— -furol 314.
— -glycocoll 221.
— -glyoxal 231.
— -grün 460.
— -halogenbutan 74.
— -harnsäure 292.
— -harnstoff 281.
— -heptenon 153.
— -hexylenketon 531.
— -hydantoin 282.
— -hydrazin 126, 128.
— -hydrochinon 536.
— -hydroxylamine 128.
— -imesatin 486.
— -indole 489.
— -isatin 486.
— — -säure 486.
— -iso-cyanid 119.
— — -propylbenzol 346.
— -jodid 72.
— -jodpropane 74.
— -mercaptan 105.
— -morphin 519.
— -morpholin 503.
— -naphtaline 475.
— -naphtylamine 472.
— -nitramin 126.
— -nitrat s. Salpeters.-methylester 109.
— -nitrit 110.
Methyl-orange 385.
— -oxamidsäureester 122.
— -parabansäure 290.
— -phenazin 513.
— -phosphin 130.
— -phosphosäure 130.
— -piperidin 501.
— -propandisäure 246.
— -propanole 94.
— -propansäure 169.
— -propen 60.
— -propensäure 176.
— -pseudoisatin 487.
— -pyridine 495, 498.
— -pyridon 499.
— -pyrogallol 391.
— -pyrrol 315.
— -quecksilberchlorid 137.
— -schwefelsäure 114.
— -senföl 273.
— -sulfhydrat 105.
— -sulfid 105.
— -sulfosäure 115.
— -thiocarbamid 283.
— -thioharnstoff 285.
— -thiophen 315.
— -toluidin 372.
— -uracyl 290.
— -violett 460.
— -xanthogenamid 285.
Miazin 503.
Milchsäure-äthylester 223.
— -amid 223.
— -anhydrid 223.
— -gährung 222, 224.
Milchsäuren 221 ff.
Milchzucker 305.
Millon's Reagens 538.
Mineralschmieröle 344.
Moleculare Umlagerungen 175, 325, 363.
Moleculargewichtsbestimmung, chemische 8; —, physicalische 9.
Molecular-refraction 37.
— -volum 31.
Monoäthylin 207.
Mono-brom-bernsteinsäure 246.
— — -toluol 352.
Mono-chlor-aceton 153, 317.
— — -acetylchlorid 186.
— — -aldehyd 146, 318.
— — -alkohol 92.
— — -essigester 184.
— — -toluol 352.
— -derivate s. a. diese selbst.
— -formin 164.
— -naphten 347.
— -phenyl-sulfoharnstoff 372.
— -ureïde 288.
Moosstärke 308.
Moringagerbsäure 439.
Morphin 519.
Morpholin 503.
Moschus, künstlicher 355.
Mucin 542.
Multirotation 301.
Murexid 292.
Muscarin 204.
Muskeleiweiss 540.
Myosin 540.
Myricylalkohol 95.
Myricyljodid 53.
Myristinsäure 171.
Myriston 153.
Myronsäure, Myrosin 537.

N.

Nachträge 544.
Naphta s. Petroläther 53.
Naphtacridine 510.
Naphtalin 440, 467.
— -dekahydrür 469.
— -dicarbonsäuren 475.
— -dichlorid 469.
— -dihydrür 469.
— -disulfosäuren 472.
— -gelb 473.
— -sulfosäuren 472.
— -tetrachlorid 470.
Naphtalsäure 475.
Naphtazarin 475.
Naphtazin 512, 513.
Naphtene 53, 347.
Naphtindulin 514.
Naphthionsäure 472.

Naphto-chinoline 509.
— -chinone 474, 509.
Naphtoësäuren 475.
Naphtol 368, 468, 473.
— -acetylester 473.
— -äthyläther 473.
— -blau 409.
— -farbstoffe 474.
— -gelb S 473.
— -sulfosäuren 473.
Naphtophenazin 512.
Naphtophenoxazin 512.
— -salol 473.
— -tolazin 512.
Naphtyl-amine 470, 471.
— -aminsulfosäuren 472.
Naphtylendiamine 472.
Narcein 519.
Narcotin 519.
Natracetessigester 237.
Natrium-acetanilid 371.
— -äthyl 136.
— -äthylat 92.
— -malonsäureester 244, 338, 444.
— -methyl 136.
— mercaptid 105.
Negative Natur des Phenyls 322, 334, 358.
Nelkenöl 403.
Neoparaffine 50.
Nerolin 473.
Nervensubstanz 542, 543.
Neurin 205, 539.
Neutralisationswärme 37.
Neutralroth 513.
Nicotin 502.
— -säure 500.
Nigrosine 515.
Nilblau 516.
Nitr-acetanilide 368.
— -amid 279.
— -amidophenole 399.
— -amine 126, 378.
— -aniline 334, 359, 368.
— -anilsäure 407.
Nitrile, arom. 419.
— der Fettreihe 116.
Nitrilverbindungen 142.
Nitro-acetonitril 118.
— äthan 110.
— -alizarin 481.
Nitro-anthracen 479.
— -benzaldehyde 413.
— -benzoësäuren 416, 428.
— -benzol 321, 354, 376, 397.
— — -sulfosäuren 389.
— -benzoylameisensäure 437.
— -bittermandelölgrün 456.
— -brom-äthan 112.
— — -benzoësäure 324.
— -campher 533.
— -chinoline 508.
— -chlorbenzole 355.
— -cumol 355.
— -derivate, arom. 352.
— — der Fettreihe 110.
— -diamidotriphenylmethan 457.
— -diazobenzolchlorid 379.
— -dibrombenzole 330.
— -dimethylanilin 369.
— -diphenyl 446.
— -form 113.
— -glycerin 209.
— -guanidin 286.
— -harnstoff 281.
— -hexan 111.
— -isatin 486.
Nitrolamine 523.
Nitrolsäuren 112.
Nitro-malachitgrün 456.
— -mannit 211.
— -mesitylen 356.
— -methan 110.
— -naphtalin 470.
— -naphtole 473.
— -naphtylamine 472.
— -phenole 334, 355, 368, 398.
— -phenyl-acetylen 356.
— — -milchsäureketon 485.
— — nitrosaminnatrium 379.
— — -propiolsäure 432, 485.
— -phtalsäuren 443.
— -prussidwasserstoffsäure 267.
Nitro-pseudocumol 356.
Nitrosamine 124, 377, 378.
Nitrosaminroth 379.
Nitrosate 56, 110.
Nitroso-anilin 369.
— -benzol 356, 378.
— -chloride 113.
— -derivate (aromat.) 394.
— -dimethylanilin 357, 366, 369, 407.
— -dipenten 528.
— -indol 489.
— -indoxyl 488.
— -limonen 529.
— -naphtole 473, 474.
— -phenol 407.
— -pinen 532.
— -reaction 369.
— -verbindungen siehe auch Isonitrosoverbindungen.
Nitro-styrol 356.
— -thiophen 316.
— -toluidine 372.
— -toluole 332, 355.
— -uracyl; -carbonsäure 290.
— -urethan 279.
— -verbindungen, arom. 352.
— — der Fettreihe 110.
— -weinsäure 254.
— -xylole 330, 356.
— -zimmtsäure 432.
— — -dibromid 430.
Nobel's Sprengöl 209.
Nomenclatur der Kohlenwasserstoffe 49, 50.
— der Alkohole 86.
— — Terpene 526.
—, officielle 27, 50.
Nonadecan 41.
Nonane 41, 52.
Nononaphten 345.
Nonylalkohole 81.
Nonylene 55.
Nonylmethylketon 153.
Nonylsäure 171.
Norisozuckersäure 255.
Nucleïne 541.
Nucleoalbumine 540, 541.

O.

o = ortho siehe Ortho-verbindungen.
„O. N." = officieller Name 27.
Octa-decan 41.
— -decylalkohol 81, 95.
— -decylen 55.
— -decyliden 61.
Octane 41, 52.
Octosen 297.
Octylalkohol 81, 95.
— -benzol 339.
Octylen 55.
Octylsäure s. Caprylsäure 171.
Oelbildendes Gas 59.
Oel der holländ. Chemiker 56.
Oele, ätherische 521.
—, fette 172.
Oel-säure 176.
— -süss 207.
Oenanthol 146.
Oenanthylalkohol 95.
Officieller Name 27, 50.
Olefine 54.
Oleïn 172, 209.
Oliben 521.
Olide 225.
Olivenöl 209.
Opiansäure 443.
Opiumbasen 519.
Optische Activität 38.
Optisches Verhalten 37.
Orange II 474.
— III 385.
Orangenöl 521.
Orceïn 403.
Orcin 403.
Organometalle 135, 387.
Orseille 403.
Orsellinsäure 402, 438.
Ortho-ameisensäureester 158.
— -amide 194.
— -essigsäure 206.
— -kohlensäureäthylester 210.
— -leukanilin 457.
— -verbindungen 325, 329.
Orts-isomerie 102, 335.
— -bestimmungen der arom. Biderivate 331.
Osamine 299.
Osazone 230, 299, 386.
Oscillationstheorie 332.
Osmotischer Druck 11.
Osone 299.
Osotriazol 318.
Osseïn 542.
Oxäthyl 202.
— -amin 204.
— -methyltetrahydropyridin 501.
Oxal-äthylin 318.
Oxalat-Entwickler 243.
Oxal-essig-ester 234.
— — -säure 256.
— -ester 122, 243.
— -säure 164, 242.
— — -amid-(imid)chloride 244.
— — -äthylester 243.
— — -methylester 243.
Oxalursäure 288, 290.
Oxalyl 240.
— -chlorid 243.
— -harnstoff s. Parabansäure 290.
Oxamäthan 243.
Oxamid 243.
— -säure 243.
— — -äthylester 243.
Oxaminbasen 203, 204.
Oxanthranol 479.
Oxazine 511, 516.
Oxazole 317.
Oxetone 226.
Oximchloride 195.
Oxime 147, 154.
Oximid 243.
Oxindol 487.
Oxy-acrylsäure 231, 337.
— -äpfelsäure 251.
— -äthylsulfosäure 205.
— -aldehyde 228, 415.
— -alkohole, aromat. 415.
— -alkylbasen 203.
— -anthracene 479.
— -anthrachinone 479, 481.
— -azobenzol 385.
Oxy-azoverbindungen 378, 382.
— -benzaldehyd 415.
— -benzoësäure 323, 324, 433.
— -benzylalkohol 415.
— -bernsteinsäure 249.
— -buttersäuren 224.
— -butylaldehyd s. Aldol 228.
— -butyraldehyd 143.
— -capronsäuren 225.
— -cellulose 307.
— -chinaldin 505.
— -chinolin 504, 508.
— -chlormethyläther 144.
— -citronensäure 259.
— -cumarsäure 439.
— -cymol s. Carvacrol.
— -diphenylamin 400.
— -dipicolinsäure 500.
— -essigsäure 217.
— -fettsäuren 214.
— -glutarsäuren 250.
— -hämoglobine 541.
— -hexamethylen 396.
— -hydrochinon 391, 404.
— -isobuttersäure 224.
— -isopropylbenzoësäure 346.
— -ketotetrahydrobenzol 403.
— -lepidin 505.
— -malonsäure 248.
— -mercaptane 143.
— -methyl-benzoësäure 436.
— -methylen-aceton 235.
— — -essigsäure 231.
— — -ketone 231.
— — -säuren 231, 238.
— — -verbindungen 235.
— -methylsulfosäure 205.
— -naphtochinone 475.
— -naphtoësäuren 475.
— -nicotinsäure 500.
— -ölsäure 225.
— -phenyl-alanin 435.
— — -essigsäure 435.

Oxy-phtalsäuren 330, 443.
— -propionsäuren 221.
— -pyridin 498.
— —-carbonsäuren500.
— -säuren, arom. 416.
— — der Fettreihe 214.
— -stearinsäure 225.
— -toluylsäuren 424.
— -uracyl 290.
— -valeraldehyd 229.
— -valeriansäuren 214, 224.
— -zimmtsäuren 439.
Ozokerit 53.

P.

p = para s. Paraverbindungen.
Palmitin 172, 209.
— -säure 171.
— — -cetylester 184.
— —-melissylester184.
Palmitolsäure 177.
Palmiton 153.
Palmitonitril 118.
Palmitylchlorid 186.
Papaverin 519.
Para-anthracen 478.
— -bansäure 290.
— -cumarsäure 423, 439.
— -cyan 263.
Paraffin, flüssiges 53.
Paraffine 42, 50, 53.
Para-formaldehyd 144.
— -fuchsin 457.
— -globulin 540.
Paraldehyd 145.
Paraleukanilin 457.
Param 274.
Para-milchsäure 224.
— -rosanilin 457.
— -rosolsäure 457.
— -verbindungen 325, 329.
— -weinsäure 254.
— -xylylsäure 430.
Parvolin 494.
Pelargonsäure 171.
Pentaamidobenzol 373.
Pentacetylglucose 302.
Pentachloranilin 368.
Penta-chlorbenzol 349.
— -decan 41.
— -decylen 55.
— -decylsäure 157.
— -dien 65.
— diinsäure 177.
— -erythrit 211.
— -glycerin 206.
— -ketopentamethylen 310.
Pental 61.
Penta-methen 310.
— -methyl-amidobenzol 373.
— — -benzol 339.
— -methylen 310.
— — -bromid 76.
— — -diamin 204, 495, 539.
— — -dicarbonsäure 310.
— — -glycol 200.
— — -imin 203, 496.
— -methyl-phenol 391.
— — -rosanilin 460.
Pentamidobenzol 374.
Pentandisäure 245.
— — -3-carbonsäure 257.
Pentane 41, 51.
Pentanol 94.
Pentanon 153.
— -disäure 256.
Pentansäure 170.
— -tetracarbonsäure-ester 337.
— -tetrolsäuren 227.
Pentaoxyanthrachinon482.
Pentaoxycapronsäure s. Mannonsäure.
Pentatriacontan 41.
Pentensäuren 176.
Penthiophen 316.
Pentine 61.
Pentonsäuren 227.
Pentosen 290, 306.
Pentoxypentan 211.
Pepsin 308, 539, 542.
Peptone 539.
Perbromaceton 153, 338.
Perchlor-äthan 78.
— -äther 101.
— äthylen 67, 79.
Pergamentpapier 306.
Peri-naphtochinon 475.
— -Stellung 470.
Perkin'sche React. 422.
Perseït 212.
Persulfocyansäure 270.
Perubalsam 411, 426.
Petroläther 52 Anm.
Petroleum 53, 336.
Pfefferminzöl 530.
Pflanzen-albumin 540.
— -schleim 308.
— -stoffe unbek. Const. 537.
Pflaster 173.
Phaseomannit 405.
Phellandren 529.
Phen-acetin 400.
— -acylbromid 414, 489.
— -äthylamin 357.
— -anthren 482, 519.
— — -chinon 483.
— — hydrochinon 483.
— -anthrol 483.
— -azin 510, 511, 512.
— -etidine 400.
— -etol 396.
Phenocoll 400.
Phenol 323, 395, 447.
— -äther 395.
— -blau 409.
— -calcium 395.
— -carbonat 397.
— -carbonsaures Natron 397.
— -disulfosäuren 400.
Phenole 391, 400, 401, 404.
Phenol-kohlensäureester 397.
— -methyläther s. Anisol 395.
— -natrium 395.
— -phtaleïn, -phtalin 463.
— quecksilber 395.
— -säuren, arom. 432.
— -schwefelsäure 396.
— -sulfosäuren 325, 395, 400.
Phenosafranin 514.
Phenoxazin 512, 516.
Phenthiazin 512, 516.

Phenyl 322.
— -acetylen 348, 432.
— -acridin 510.
— -acrylsäure 417.
— -amin 356.
— -äther 396.
— -äthyl-alkohol 411.
— — -hydrazin 385.
— — -sulfon 389.
— -alanin 430.
— -alkohol 395.
— -amin 357, 368.
— -amino-crotonsäure-ester 505.
— — -essigsäure 429.
— — -propionsäure 429, 539.
— -anthracen 479.
— -anthranol 479, 480.
— -bromessigsäure 452.
— -carbinol 411.
— -buttersäure 426.
— -butylendibromid 467.
— -chinolin 507.
— -chloressigsäure 429.
— -cyanat 357, 372, 377.
— -cyanid s. Benzonitril 429.
— -dibrompropionsäure 431.
— -dihydrophenazin 514.
— -dimethylpyrazolon 317.
— -disulfid 397.
— -ditolylmethan 453.
Phenylen-äthenylamidin 365.
— -blau 408.
— -braun 385.
— -diamine 357, 364, 373.
— -diharnstoffe 366.
Phenyl-disulfid 389, 397.
— -essigsäure 423, 429.
— -eurhodin 513.
— -glucosazon 301.
— -glycerin 411.
— -glycin 371, 485.
— — -carbonsäure 488.
— -glycocoll = Phenylglycin 371.
— -glycolsäure 436.
Phenyl-glyoxal 416.
— -glyoxylcarbonsäure 443.
— -glyoxylsäure 436.
— -guanidin 371.
— -hydrazin 386.
— — -schwefligsaures Kali 386.
— — -sulfosäure 387.
— -hydroxylamin 387.
— -imidobuttersäure 371.
— -indulin 515.
— -isocrotonsäure 432, 468.
— -methyl-carbinol 412.
— — -eurhodin 513.
— — -keton = Acetophenon 414.
— — -pyrazolon 317, 386.
— -milchsäure 436.
— -naphtalin 476.
— -naphtylamine 472.
— -nitramin 379.
— -nitromethan 355.
— -oxanthranol 479.
— -oxypropionsäuren 436.
— -phosphin 387.
— — -säure 387.
— -propiolsäure 348, 424, 432.
— -propionsäure 423, 431.
— -propylalkohol 411.
— -pyridin 483, 499.
— -rosindulin 514.
— -safranin 515.
— -salicylsäure 434, 452.
— -schwefelsäure 396.
— -senföl 357, 372.
— -sulfaminsäure 370.
— -sulfhydrat s. Benzolsulfhydrat.
— -sulfid 389, 397.
— -sulfoharnstoff 357, 372.
— -sulfon 389.
— -tetrose 414.
— -zimmtsäure 466.
Phloretin 404, 536.
— -säure 536.
Phloridzin 536.
Phloroglucin 338, 391, 404, 536.
— -tri-carbonsäure 444.
— — — -ester 338.
— — -methyläther 404.
— — -oxim 404.
Phloroglucit 405.
Phloxin 463.
Phönicinsulfosäure 485.
Phoron 153.
Phosgen 277.
Phosphazobenzolchlorid 387.
Phosphenylchlorid 387.
Phosphin 510.
Phosphine 129.
Phosphinobenzol 387.
Phosphin-oxyde 130.
— -säuren 131.
Phosphobenzol 387.
Phosphoniumbasen 129.
Phosphor, Bestimmung 6.
Phosphorigsäureester 116.
Phosphor-säureester 116.
— -verbindungen der Alkoholradicale 129.
Phosphosäuren 131.
Phtalazine 510.
Phtaleïne 462.
Phtaline 463.
Phtalid 436.
Phtalideïne 464, 479.
Phtalidin 464, 479.
Phtalimid 428, 441.
Phtalonsäure 443.
Phtalophenon 441, 462.
Phtal-säuren 330, 417, 440.
— —, hydrirte 441.
— —, Halbaldehyd 437.
— -säure-anhydrid 441.
— — -nitril 390.
Phtalyl-alkohol 411.
— -chlorid 441.
Phycit 211.
Physicalische Eigenschaften der organ. Verbindungen 31.
— Isomerie: Dimorphismus 26.
Phyto-albumin 540.
— -globuline 540.
— -myosin 541.

Picoline 147, 493, 499.
Picolinsäure 500.
Pikramid 368.
Pikrinsäure 395, 398.
Pikrotoxin 537.
Pikrylchlorid 356, 398.
Pimarsäure 535.
Pimelinsäure 246, 338.
Pinakolin 153, 200.
Pinakon 200.
Pinen 522, 528, 531, 532.
— -hydrochlorid 532.
— -nitrosochlorid 532.
Pinit 405.
Pinol 534.
Pinylamin 532.
Pipecoleïn 501.
Pipecoline 501.
Piperazin 503.
Piperideïne 501.
Piperidin 204, 495, 496, 501.
Piperin 501.
Piperin-säure 438, 440.
Piperonylsäure 438.
Piperylen 65, 501.
Pittakal 462.
Pivalinsäure 170.
Polarisation 38.
Poleiöl 534.
Poly-amine, aromat. 373.
— -glycole 201.
— -glycolid 219.
— -merie 13.
— -merisation 56, 62, 522.
— -terpene 522, 534.
Pomeranzenschalenöl 528.
Ponceau 474.
Populin 536.
Prehnidin 373.
Prehnitol 339.
Prehnitsäure 444.
Primäre, secund., tertiäre Vbdgn. 70, 82, 217.
Primulin 399.
Prismenformel des Benzols 332.
Propadien 65.
Propan 48.
— -diole 200.
— -diolsäure 226.
— -disäure 244.
Propan-imin 204.
— -nitril 118.
Propanol-disäure 248.
— -nitril 201.
Propanole 92.
Propanolon 229.
Propanolsäuren 221.
Propanon 152.
Propan-oxim 154.
— -pentacarbonsäure 259.
— -tricarbonsäure 257.
— -triol 207.
Propargyl-alkohol 97.
— -säure 177, 337.
Propen 60.
Propenal 146.
Propenol 96.
Propen-säure 175.
— -thio-propen 107.
Propin 65.
Propinol 97.
Propinsäure 177.
Propinylalkohol 97.
Propiolsäure 177.
Propion 153.
Propionitril 118.
Propionsäure 159, 168.
Propionylchlorid 186.
Propyl-aldehyd 146.
— -alkohole 92.
— -amin 127.
— -benzoësäuren 431.
— -benzole 339, 345.
— -bromid 73.
— -chloride 73.
Propylen 60.
— -chlorid 76.
— -glycol 200.
Propyl-essigsäure 170.
— -jodid 74.
— -methylbenzole 346.
— -phenole 401.
— -piperidin 502.
— -pseudonitrol 112.
— -pyridine 499.
— -senföl 273.
Proteïnstoffe = Eiweisskörper 538.
Protocatechu-aldehyd 415.
— -säure 437.
— -monomethyläther 437.
Pseudo-azimidobenzol 379.
— -butylen 60.
— -cumidin 357, 373.
— -cumol 337, 344.
— -form 233, 275, 404; des Diazobenzols 375.
— -harnsäure 292.
— -indoxyl 488.
— -leukanilin 457.
— -nitrole 112.
Ptomaïne 205, 520, 539.
Ptyalin 308, 542.
Pulegon 534.
Purpurin 479, 481.
Purpuroxanthin 479.
Purpursäure 292.
Putrescin 204.
Pyr-azin 503.
— -azole 316.
— -azolidin 317.
— -azolin 317.
— -azolon 317.
— -azoltricarbonsäure 316.
Pyren 483.
Pyridazin 503.
Pyridin 494, 497.
— -carbonsäuren 499.
— -derivate 491, 494, 501.
— -jodmethyl 498.
— -sulfosäure 498.
Pyridone 498.
Pyrimidin 503.
Pyro-cinchonsäure 245.
— -coll 315.
— -gallol 391, 404.
— — -carbonsäure 438.
— — -dimethyläther 404.
— -gallussäure 404.
— -koman 502.
— -mekonsäure 503.
— -mellithsäure 444.
Pyron 495, 502.
Pyronin 511.
Pyro-traubensäure 235.
— -xylin 306.
— siehe auch Brenz-.
Pyrrodiazol 318.
Pyrrol 314.
— -carbonsäure 315.
— -kalium 315, 505.

Pyrrolidin, Pyrrolin 315.
Pyrrolylen 65.

Q.

Quecksilber-äthyl 136.
— -diphenyl 387.
— -fulminat 118.
— -mercaptid 105.
— -methyl 136.
Quercetin 537.
Quercit 404.
Quercitrin 245, 537.

R.

R-Hexen 347.
R-Hexylen 347.
R-Salz 473.
Racemate 254.
Racemische Form 39.
Radicale 15, 29.
Raffinose 306.
Raoult'sche Methode 10.
Rapinsäure 225.
Rechts-Limonen 528.
— -weinsäure 253.
Reducirter Ring 333.
Resorcin 338, 391, 402.
— -phtaleïn 463.
Resorcylsäuren 437.
Reten 483.
Rhamnit 211.
Rhamnoctose 298.
Rhamno-heptose 298.
— -hexit 212.
— -hexonsäure 228.
— -hexose 298.
Rhamnose 295, 298.
Rhigolen 51.
Rhodamin 464, 511.
Rhodan-äthyl 272.
— -ammonium 271.
— -benzol 376.
— -kalium 271.
— -wasserstoff 271.
Rhodinol 97.
Rhodizonsäure 409.
Ribonsäure 227.
Ribose 295.
Ricinusöl-säure 225.
— -sulfosäure 225.
Ringförmige Bindung s. geschloss. Ketten 20.
Roccellsäure 239.
Rochellsalz 253.
Rohrzucker 305.
Rosanilin 457.
— -blau 461.
— -gruppe 455, 457.
Rose de Bengale 463.
Rosindulin 513, 514.
Rosolsäure 461.
Rubeanwasserstoff 263.
Ruberythrinsäure 481, 537.
Rückwärtssubstitution 44.
Rufigallussäure 479.
Rufiopin 479.
Rufol 479.

S.

s = symmetrisch 329.
Saccharate 298.
Saccharimetrie 305.
Saccharin 429.
Saccharine 227.
Saccharinsäure 227.
Saccharobiose 305.
Saccharose 305.
Säuren, arom. 416.
Säuren der Fettreihe 156.
Säure-amide 188.
— -anhydride 186.
— -anilide 371, 453.
— -azide 192.
— -bromide 185.
— -chloride 185.
— -fuchsin 460.
— -grün 456.
— -hydrazide 192.
— -spaltung 236.
— -violett 460.
Safranin-azo-naphtole 515.
Safranine 513, 514.
Safranin T 514.
Salbeiöl 531.
Sali-cin 536.
— -cylaldehyd 415.
— -cylsäure 321, 424, 433.
— — -methylester 88, 434.
— — -phenylester 434.
— -genin 415.
Salol 434.
Salophen 400, 434.
Salpetersäureester 109.
Salpetrigsäureester 109.
Sandmeyer'sche Reaction 377, 420.
Santonin 537.
Saponin 536.
Sarkin 293.
Sarkosin 221.
Scharlach, Biebricher 384.
Schellack 535.
Schiessbaumwolle 307.
Schiff'sche Basen 361.
Schleim-säure 255, 312.
— -stoff 542.
Schmelzpunktsregelmässigkeiten 36.
Schnellessigfabrikation 166.
Schwefel, Bestimmung 6.
— -äther 100.
— -äthyl 106.
— -methyl 105.
—, Nachweis 4.
— -säureester 113.
Schwefligsäureester 114.
Sebacinsäure 239.
Sechseckschema 327.
Secundäre Alkohole 82.
Secundärer Ring 333.
Seifen 173.
Seignettesalz 253.
Seitenkette 320.
Seitenkettenisomerie 335.
Selenverbindungen 107.
Semi-carbazid 152, 281.
— -carbohydrazid 281.
Semidin-Umlagerung 381.
Senföl 273, 362, 365.
— -reaction 124.
Serin 227.
Serumalbumin 540.
Sesquiterpene 522, 534.
Siedepunktsregelmässigkeiten 33.
Siliciumtetramethyl 135.
Sinapin 204, 520.
Sinkalin 204.
Skatol 489, 539.
— -carbonsäure 490.
— -essigsäure 490.
Skraup'sche Synthese 504.

Sobreron 534.
Solanumbasen 517.
Sorbin 303.
Sorbinsäure 177.
Sorbit 212.
Sorbose 303.
Sozojodol 400.
Sozolsäure 400.
Spaltung opt. inact. Verbindungen mittelst Pilze 39.
Sparteïn 520.
Specifisches Drehungsvermögen 38.
— Gewicht 32.
— — der Gase etc. 12.
Spiegelbildisomerie 23.
Sprit-blau 461.
— -indulin 515.
Stärke 307.
—, thierische 308.
— -gummi 308.
Stearin 172.
— -kerzen 173.
— -säure 172.
Stearolsäure 177.
Stearon 153.
Stereochem. Isomerie 21.
Stickstoff, Bestimmung 5.
—, fünfwerthiger 26.
— -basen 120.
— -isomerie 25.
Stickwasserstoffsäure 221, 286, 378, 428.
Stilben 464.
— -dibromid 465.
— -dicarbonsäure 466.
Storax 348, 412, 431.
Structur 17.
— -formel 19.
Structur-Isomerie 29, 102.
Strychnin 520.
Strychnosbasen 520.
Stycerin s. Phenylglycerin.
Styphninsäure 402.
Styracin 412.
Styrax s. Storax.
Styren 412.
Styrol 335, 345, 348.
Suberon 311.
Substitutionsregelmässigkeiten 334.
Succin-amidsäure 245.
Succin-imid 245, 312.
Succinyl 240.
— -bernsteinsäure 443.
— — -ester 246, 337.
— -chlorid 245.
Sulf-aldehyde 143.
Sulfaminsäuren 370.
— -anilsäure 389.
— -cyanursäuretrimethylester 274.
— -hydantoïn 289.
— -hydrate, Sulfide 103.
Sulfin-basen 105.
— -säuren 115, 389.
Sulfiren 388.
Sulfo-benzid 389.
— -benzoësäuren 429.
— -carbanilid = Diphenylsulfoharnstoff 371.
— -cyan-ammonium 271.
— — -äthyl 272.
— — -kalium 271.
— — -säure 271.
— — — -allylester 272.
— -cyanursäure 273.
— -essigsäure 181.
— -harnstoffe 273, 285, 362.
— -ketone 151.
— -kohlensäure 284.
Sulfonal 153.
Sulfone 105.
Sulfonirung 388.
Sulfoniumhydroxyde 106.
Sulfo-phtalsäuren 443.
— -säuren 114, 387.
Sulfoxyde 105.
Sulfurirung 388.
Sumpfgas 46.
Sylvan 314.
Sylvestren 522, 529.
— -dihydrochlorid 529.
Synaldoxime 154.
Syn-Reihe 25.
Syntonin 540.

T.

Talg 172.
Talit 212.
Talonsäure 227, 297.
Taloschleimsäure 255, 297.
Talose 297, 302.
Tanaceton 534.
Tannigen 439.
Tannin 424, 438.
Tartarus emeticus 254.
Tartrazin 256, 386.
Tartronsäure 207, 248.
Tartronylharnstoff 291.
Taurin 205.
Taurocholsäure 542.
Tautomerie 26, 233.
Tellurverbindungen 107.
Teraconsäure 246.
Tere-binsäure 250, 534.
— -phtal-aldehyd 414.
— -phtal-Säure 345, 441, 523, 532.
Terpadien 525, 528.
Terpan 526.
Terpandiol 531.
Terpanole 526, 530.
Terpanone 526, 530.
Terpene 520, 523, 529.
Terpenol 530.
Terpentin 531.
Terpentinöl 521, 531.
Terpenylsäure 523, 534.
Terpin 522, 531.
Terpinen 522, 529.
Terpineol 522, 530.
Terpinhydrat 531.
Terpinolen 522, 529.
Tertiärbutylmethylketon 153.
Tertiäre Alkohole 82.
Tertiärer Ring 333.
Tertiäre Wasserstoffatome 435.
Tetra-acetylendicarbonsäure 248.
— -äthyl-benzol 339.
— — -tetrazon 128.
— -amidophenazin 513.
— -brom-äthan 476.
— — -chinon 407.
— — -dijodeosin 463.
— — -dinitrobenzol 353.
— — -fluorescein 463.
— — -kohlenstoff 78.
— — -methan 78.
— -chlor-äthylen 67.
— — -anilin 368.

Tetra-chlor-benzole 349.
— — -chinon 407.
— — -hydrochinon 408.
— — -indigo 486.
— — -kohlenstoff 78, 421, 457.
— — -methan 78, 421.
— -cosan 41.
— -decan 41.
— -decylalkohole 81, 95.
— -decylen 55.
— -decyliden 61.
— -fluor-kohlenstoff 78.
— -hydro-benzoësäuren 427.
— — -benzol 347.
— — -carveol 530.
— — -carvon 530.
— — -chinolin 508.
— — -chinon 407.
— — -naphtole 473.
— — -naphtylamine 472.
— — -phenol 396.
— — -phtalsäuren 441.
— — -picolin 495.
— — -pyridin s. Piperideïn 501.
— — -terephtalsäuren 333, 334, 441.
— — toluidin 372.
— -jod-kohlenstoff 78.
— — -pyrrol 315.
— -methyl-äthylen 61.
— — -äthylenglycol 200.
— — -äthylennitroso-chlorid 61.
— — -amidobenzole 373.
— — -ammonium-hydroxyd 127.
— — — -jodid 126.
— — -arsen-chlorid 132.
— — — -hydroxyd 132.
— — -benzole 339, 346.
— — -diamido-benzhydrol 451.
— — — -benzophenon 369, 451.
Tetra-methyl-diamido-diphenylamin 357, 371, 409.
— — — -diphenyl-methan 369.
— — — triphenyl-carbinol 456.
— — — -triphenyl-methan 456.
— -methylengruppe 310.
— -methylen-bromid 76.
— — -diamin 204.
— — -dicarbonsäure 310.
— — -imin 315.
— -methyl-hexaoxy-diphenyl 448.
— — -indaminchlorid 409.
— — -methan 51.
— — -phosphonium-hydroxyd 130.
— — -stibonium-hydroxyd 135.
Tetramidobenzole 374.
Tetra-nitro-methan 113.
— — -naphtalin 470.
— -oxy-anthrachinone 479, 482.
— — -benzoësäuren 439.
— — -benzol 405.
— — -chinon 408.
— -phenyl-äthan 466.
— — -äthylen 466.
— — -sulfoharnstoff 372.
Tetrazole 318.
Tetrazone 128.
Tetrolsäure 177, 182.
Tetrose 294.
Thallin 507.
Thebaïn 519.
Theer 335.
Theïn 293.
Theobromin 293.
Thiacetamid 192.
Thiacetanilid 192, 371.
Thiaceton 151.
Thiacetsäure 188.
Thialdehyde 143.
Thiale 143.
Thiamide 182, 192.
Thiazine 511, 516.
Thiazole 318.
Thier-chemie 538.
— -öl 494.
Thioacetanilid 371.
Thio-äther 103.
— -aldehyde 143.
— -alkohole 103.
— -anhydride 187.
— -anilin 367.
Thio-benzamid 428.
— -carbamid 285.
— -carbamidvbdg. 283.
— -carbon-chlorid 284.
— — -verbindgen. 283.
— -cyan-kalium 271.
— — -säure 271.
— -diglycolchlorid 202.
— -diphenylamin 370, 516.
— — -farbstoffe 516.
— -essigsäure 188.
— -glycolsäure 219.
— -harnstoff 285, 318.
— -ketone 151.
Thiole 103.
Thiolsäuren 188.
Thionaphten = Thiophten 476.
Thionin 516.
— -farbstoffe 516.
Thionsäuren 188.
Thiophen 315.
— -aldehyd 311.
Thiophen-alkohol 311.
— -carbonsäure 311.
— -sulfosäure 316.
Thio-phenol 397.
— -phosgen 283.
— -phten 489, 490.
— -säuren 187.
— -tenol 316.
— -tolen 315, 344.
Thioxen 315.
Thiurethan 285.
Thujon 534.
Thymen 521.
Thymianöl 400, 521.
Thymo-chinon 408.
— -hydrochinon 403.
Thymol 400, 521, 544.
Tiglinsäure 176.
Tolan 465.

Tolidin 448.
Tolu-balsam 411, 426.
— -chinolin 507.
— -chinon 408.
— -hydrochinon 403.
Toluidine 359, 372.
Toluol 321, 339, 344.
— -dihydrür 344.
— -hexahydrür 344.
— -sulfosäuren 391.
Tolusafranin 515.
Toluyl-aldehyde 414.
— -anilid 453.
Toluylen-blau 513.
— -diamine 357, 374.
— -roth 366, 373, 513.
Toluyl-phenylpropan 477.
— -säuren 344, 429.
Tolyl-alkohole 411.
— -anilin 372.
— -diphenylmethane 455, 457.
— -methylketon 346.
— -phenyl 446.
— — -äthan 453.
— — -amin 372.
— — -carbinole 449.
— — -keton 449, 452, 476.
— — -ketoxime 452.
— — -methane 452.
Tournantöl 481.
Toxine 205, 539.
Trans-Form 25.
Trauben-säure 254.
— -zucker 302.
— — -gruppe 295.
Tri-acetamid 192.
— -acetin 206.
— -acetonamin 151.
— -äthyl-amin 127.
— — -arsinoxyd 133.
— — -benzol 337, 339.
— -äthylin 207.
— -äthylphosphin 131.
— — -oxyd 131.
— -amido-azobenzol 385.
— — -benzol 357.
— — -tolyldiphenyl-carbinol 459.
— — — -methan 459.
Tri-amido-phenazin 513.
— — -phenol 399.
— — -triphenyl-methan 455, 459.
— — — -carbinol 459.
— -amine, arom. 363.
— -azol 318.
— -benzoylmethan 466.
— -benzylamin 373.
— -brom-benzole 329, 337, 351.
— — -hydrin 78.
— — -phenol 394.
— -carballylsäure 257.
— -carbimidäther 271.
— -chinon 403.
— -chinoyl 408.
— -chlor-acetal 92, 146.
— — -acetylacrylsäure 338.
— — -äthan 78.
— — -äthanal 146.
— — -äthylen 67.
— — -aldehyd = Chloral 146.
— — -anilin 368.
— — -benzol 349, 351.
— — -cyan 268.
— — -essigsäure 181.
— — -hydrine 78, 208.
— — -methan 76.
— — -methylsulfochlorid 115.
— — -phenomalsäure 338.
— -chlor-propan 78.
— -cetylamin 127.
— -cosan 41.
— -cyan 267, 268.
— -cyanide 265, 503.
— -cyanwasserstoff 265.
— -decan 41.
— -decylen 55.
— -glycolamidsäure 220.
— -jodbenzol 337.
— -jodmethan 77.
— -ketohexamethylen-tricarbonsäure 444.
— -mellithsäure 444.
— -mesinsäure 337, 444.
— — -ester 337.
— -methyl-äthylen 61.
Tri-methyl-amin 123, 126.
— — -arsendichlorid 132.
— — -arsin 132.
— — -arsinoxyd 132, 134.
— — -benzoësäuren 426.
— — -benzol 336, 339, 345.
— — -bernsteinsäure 246.
— — -carbinol 94.
— — -chinolin 493.
— — -trimethylenamin 142, 145.
— -methylen 309.
— — -bromid 76.
— — -diamin 203.
— — -dicarbonsäure 310.
— — -glycol 200.
— — -imin 203.
— -methyl-essigsäure 170, 179.
— — -glycocoll 221.
— — -methan 49.
— — -phenyl-ammoniumhydroxyd 363.
— — — -ammonium-jodid 359.
— — -phosphin 131.
— — — -dichlorid 131.
— — — -oxyd 131.
— — — -sulfid 131.
— — -pyridincarbonsäureäthylester 494.
— — stibin 134.
— — -sulfonium-hydroxyd 106.
— — — -jodid 105, 106.
— — -vinylammonium-oxydhydrat 205.
— -nitraniline 368.
— -nitrin 209.
— -nitro-benzol 353.
— — -chlorbenzol 355.
— — -naphtalin 471.
— — -phenol 398.
— — -tertiärbutyl-toluol 355.
— — -triphenyl-carbinol 455.

Tri-methyl-triphenyl--methan 455.
— -oleïn 209.
Triose 303.
Tri-oxy-anthrachinon 479.
— — -benzoësäuren 438.
— — -benzole 391, 403.
— — -benzophenon 452.
— — -glutarsäure 255.
— — -methylen 144.
— — -pyridin 495, 498.
— — -triphenylmethan 455, 461.
— — -zimmtsäure 440.
— -palmitin 209.
— -phenyl-amin 357, 370.
— — -benzol 446, 448.
— — -carbinol 454.
— — — -carbonsäure 462.
— — -guanidin 371.
— — -methan 445, 454.
— — — -bromid 454.
— — — -carbonsäure 455, 462.
— — — -farbstoffe 455.
— — -rosanilin 461.
— — — -sulfos. 461.
— — -sulfoharnstoff 372.
Trisazoverbindungen 384.
Tristearin 209.
Tri-thio-aldehyde 143.
— — -carbonsäure 284.
— — -ketone 151.
Tropäolin O 385.
Tropasäure 436, 520.
Tropeïne 518.
Tropidin 517, 518.
Tropiliden 518, 527.
Tropin 66, 517, 519.
Tropinon 517.
Tropinsäure 517.
Trypsin 308, 542.
Turnbull's Blau 267.
Typentheorie 14.
Typischer Wasserstoff 82, 162.
Tyrosin 435, 539.

U.

Ueberchlorsäureester 113.
Uebersaure Salze 160, 243.
Umbelliferon 440.
Umbellsäure 440.
Umlagerungen, moleculare 21, 175, 325, 346, 363, 380, 472.
—, isodynamische 233.
Undecan 41.
Undecolsäure 177.
Undecylen 55.
— -säure 176.
Undecylsäure 171.
Unitare Formeln 14.
Unterchlorigsäureester 113.
Unterphosphorigsäureester 116.
Uramil 291.
Ureïde 287.
Urethan 279.
Ursäuren 287.

V.

v = vicinal 329.
Valenztheorie 14.
Valeraldehyd 146.
Valeriansäuren 170.
Valeronitril 118.
Valerylen 61.
Vanillin 415, 537.
— -alkohol 415.
— -säure 438.
Van't Hoff'sches Gesetz 20.
Vaseline 53.
Veratrin 520.
Veratrumsäure 438.
— -methylenäther 438.
Verbrennung 4.
Verbrennungswärme 37.
Verseifung 84.
Verzuckerung 307.
Vesuvin 385.
Victoria-blau 461.
— -grün 456.
Vinasse 88.
Vinyl 205.
Vinyl-äthyläther 101.
— -alkohol 96.
— -amin 127.
— -bromid 79.
— -chlorid 67.
— -sulfid 106.
Violursäure 291.
Vitellin 540.
Vitriolæther 100.
Volemit 212.
Vulcanisiren 534.

W.

Wachholderbeeröl 531.
Wachsarten 158, 172.
Wallrath 95.
Wasser-blau 461.
— -rest 18.
Wasserstoff, Bestimmung 4.
Wein 90.
— -geist 89.
— -säure 251.
— —, inactive 251, 255, 338.
— — s. auch Links-, Rechts-, Para-Weinsäure.
— — -amide 254.
— — -ester 254.
— — -salze 253.
— -stein 253.
Werthigkeit des Schwefels 106.
Werthigkeitstheorie 16.
Williamson's Blau 265.
Wintergrünöl 88, 433.
Wismuth-oxygallat siehe Nachträge.
— -subgallat 438.
Wollfett 542.

X.

Xanthin 293, 541.
Xanthogen-amid 285.
— -säure 284.
— -saure Salze 284.
Xanthon 452.
— -säure 284.

Xanthoproteïnreaction 539.
Xanthorhamnin 295.
Xylan 309.
Xylendiamine 374.
Xylenol 387, 398.
Xylidine 354, 373.
Xylit 211.
Xylochinon 408.
Xylol-carbonsäuren 430.
— -dihydrür 345.
— -hexahydrür 344.
— -sulfosäuren 390.
Xylol-tetrahydrür 344.
Xylole 330, 331, 343, 345.
Xylonsäure 227.
Xylorcin 403.
Xylose 295.
Xylylchloride 349.
Xylylen-alkohol 411.
— -bromide 349, 467.
Xylylsäuren 423, 430.

Z.

Zersplitterung v. Kohlenwasserst. 53 Anm.
Zimmt-aldehyd 414.
Zimmt-alkohol 412.
— -carbonsäure 443, 472.
— -öl 414.
— -säure 348, 431.
— — -dibromid 431.
Zink-äthyl 136.
— -methyl 136.
— — -jodid 136.
Zinn-dimethyl etc. 137.
— -triäthyl etc. 137.
Zucker-arten 227, 255, 293.
— -säure 255.

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Die Terpene.

Von **Dr. Fr. Heusler,**
Privatdocenten der Chemie in Bonn.
gr. 8. geh. Preis 5 ℳ.

Die Spectralanalyse.

Von **Dr. John Landauer.**
Mit 44 Holzstichen und einer Spectraltafel. gr. 8. geh. Preis 4 ℳ.

Physikalische Chemie der Krystalle.

Von **Andreás Arzruní**
in Aachen.
Mit 8 Abbildungen. gr. 8. geh. Preis 7 ℳ. 50 ₰
(Sonder-Abdruck aus „Graham-Otto's ausführlichem Lehrbuch der Chemie". I. Band. 3. Abtheilung.)

Anleitung zur Ausmittelung der Gifte

und zur Erkennung der Blutflecken bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen.
Siebente Auflage, neu bearbeitet von
Dr. Robert Otto,
Professor der Chemie an der Herzoglichen technischen Hochschule zu Braunschweig, Geh. Hof- und Medicinalrath.
Für Chemiker, Apotheker, Medicinalbeamte und Juristen, Leitfaden in Laboratorien und bei Vorträgen.
Mit eingedruckten Holzstichen und 1 farbigen Tafel. gr. 8. geh. Preis 8 ℳ.

Technisch-thermochemische

Berechnungen zur Heizung

insbesondere mit
gasförmigen Brennstoffen.
Aufgaben mit ausführlichen Lösungen als Leitfaden für Praktiker und zur Uebung für Studirende
von **Dr. Alex. Naumann,**
Professor der Chemie und Director des chemischen Laboratoriums an der Universität Giessen.
gr. 4. geh. Preis 6 ℳ.

Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Friedrich Mohr's
Lehrbuch der
chemisch-analytischen Titrirmethode
von **Dr. Alexander Classen,**
Geheimer Regierungsrath und Professor der Chemie an der Königlichen Technischen Hochschule, Aachen.
Siebente umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 191 eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh. Preis 35 ℳ.

Tiemann-Gärtner's Handbuch
der Untersuchung und Beurtheilung der
Wässer.
Zum Gebrauch für Apotheker, Aerzte, Chemiker, Fabrikanten, Medicinalbeamte und Techniker.
Bearbeitet von
Dr. G. Walter, Chemiker in Freiburg im Breisgau, und **Dr. A. Gärtner,** o. ö. Professor der Hygiene in Jena.
Vierte vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 40 eingedruckten Holzstichen und 10 chromolithographischen Tafeln.
gr. 8. Preis geh. 24 ℳ., geb. 26 ℳ.

Anleitung zum Experimentiren
bei Vorlesungen über anorganische Chemie.
Zum Gebrauch an Universitäten und technischen Hochschulen, sowie beim Unterricht an höheren Lehranstalten von
Dr. Karl Heumann,
Professor am eidgenössischen Polytechnicum zu Zürich.
Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 322 eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Preis geh. 16 ℳ., in Halbfranz geb. 18 ℳ. 75 ₰

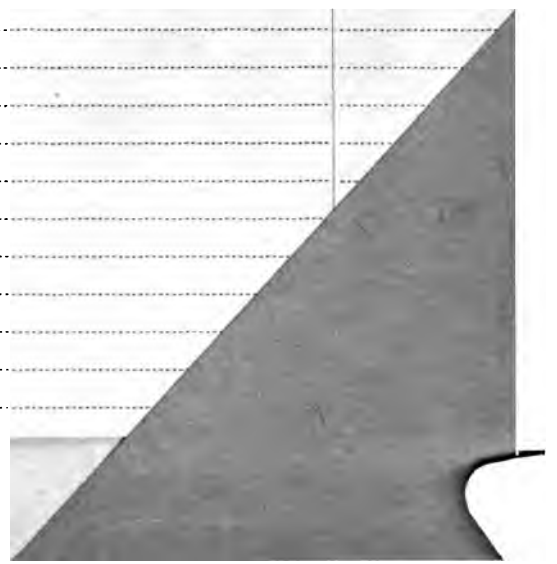
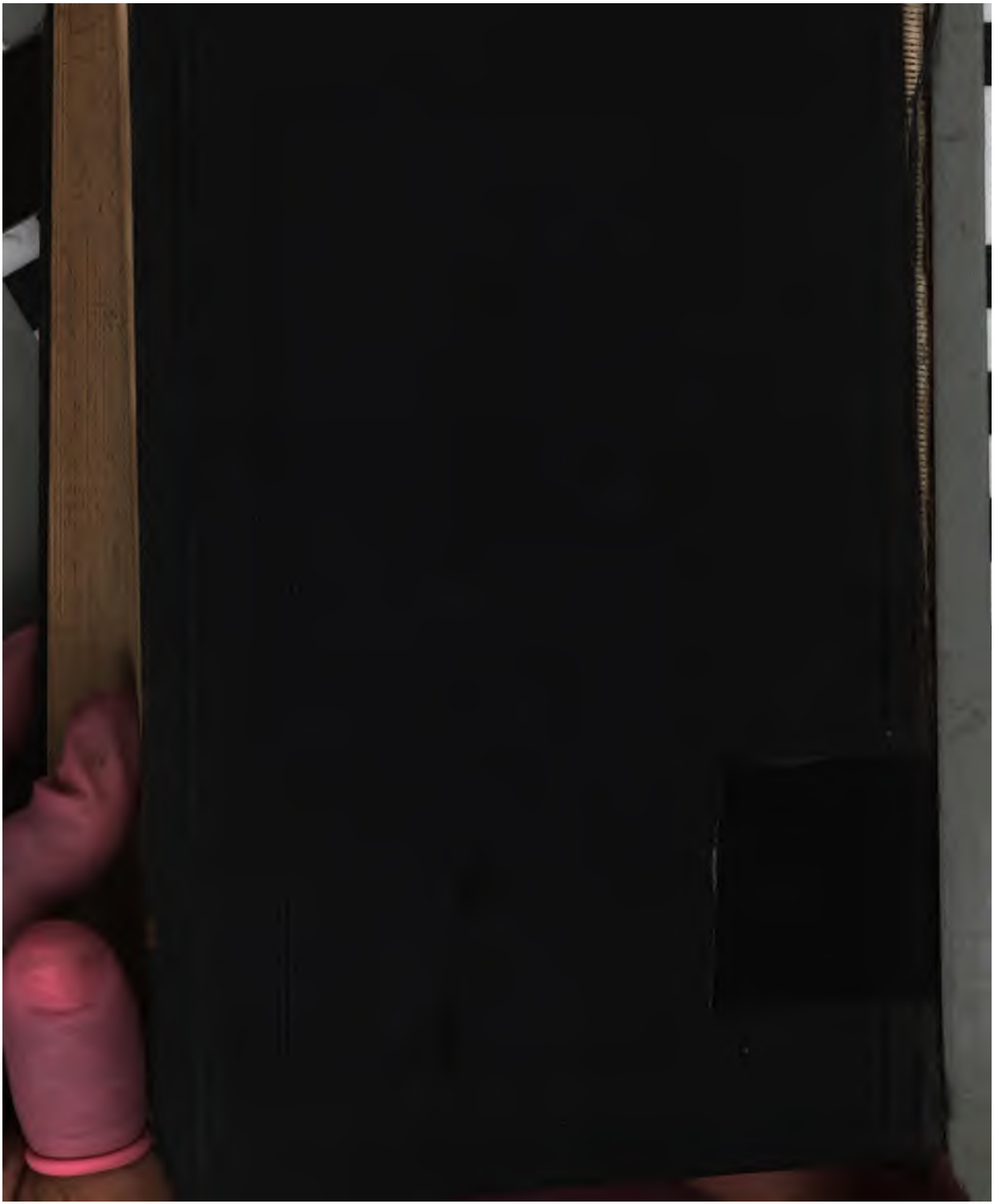
Siede- und Schmelzpunkt,
ihre Theorie und praktische Verwerthung
mit besonderer Berücksichtigung organischer Verbindungen.
Von Prof. **W. Nernst** und Dr. **A. Hesse.**
Mit 11 Abbildungen. 8. geh. Preis 2 ℳ., in Leinwand geb. 2 ℳ. 40 ₰

LANE MEDICAL LIBRARY

To avoid fine, this book should be returned on or before the date last stamped below.

OCT -5 1938

C251 Bernthsen, A.H. 51181
B53 Kurzes Lehrbuch der
1896 organischen Chemie.

NAME DATE DUE

OCT -5 1938